

10/070936

JC1 Sec'd PCT/PTO 06 MAR 2002

CASE PH/5-31140A #2

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this paper (along with any paper referred to as being attached or enclosed) is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the: Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

Pamela Shirling
Type or print name

Pamela Shirling
Signature

March 6, 2002
Date

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**IN RE APPLICATION OF****GLOCK ET AL.****APPLICATION NO: Not Yet Assigned****FILED: Herewith****FOR: HERBICIDAL COMPOSITION**

Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC §119

Sir:

Applicants in the above-identified application hereby claim priority under the International Convention of Application No. CH 1641/99, filed on September 7, 1999. This application is acknowledged in the Declaration of the instant case.

The certified copy of said application and its English translation is submitted herewith.

Respectfully submitted,

USPTO Customer No. 26748
Syngenta Crop Protection, Inc.
Patent and Trademark Dept.
410 Swing Road
Greensboro, NC 27409
(336) 632-7895

Rose M. Allen
Rose M. Allen
Attorney for Applicants
Reg. No. 35,424

Date: March 6, 2002



8415-3114-107 070936

JC12 Rec'd PCT/PTO 06 MAR 2002

Original

**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA**

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

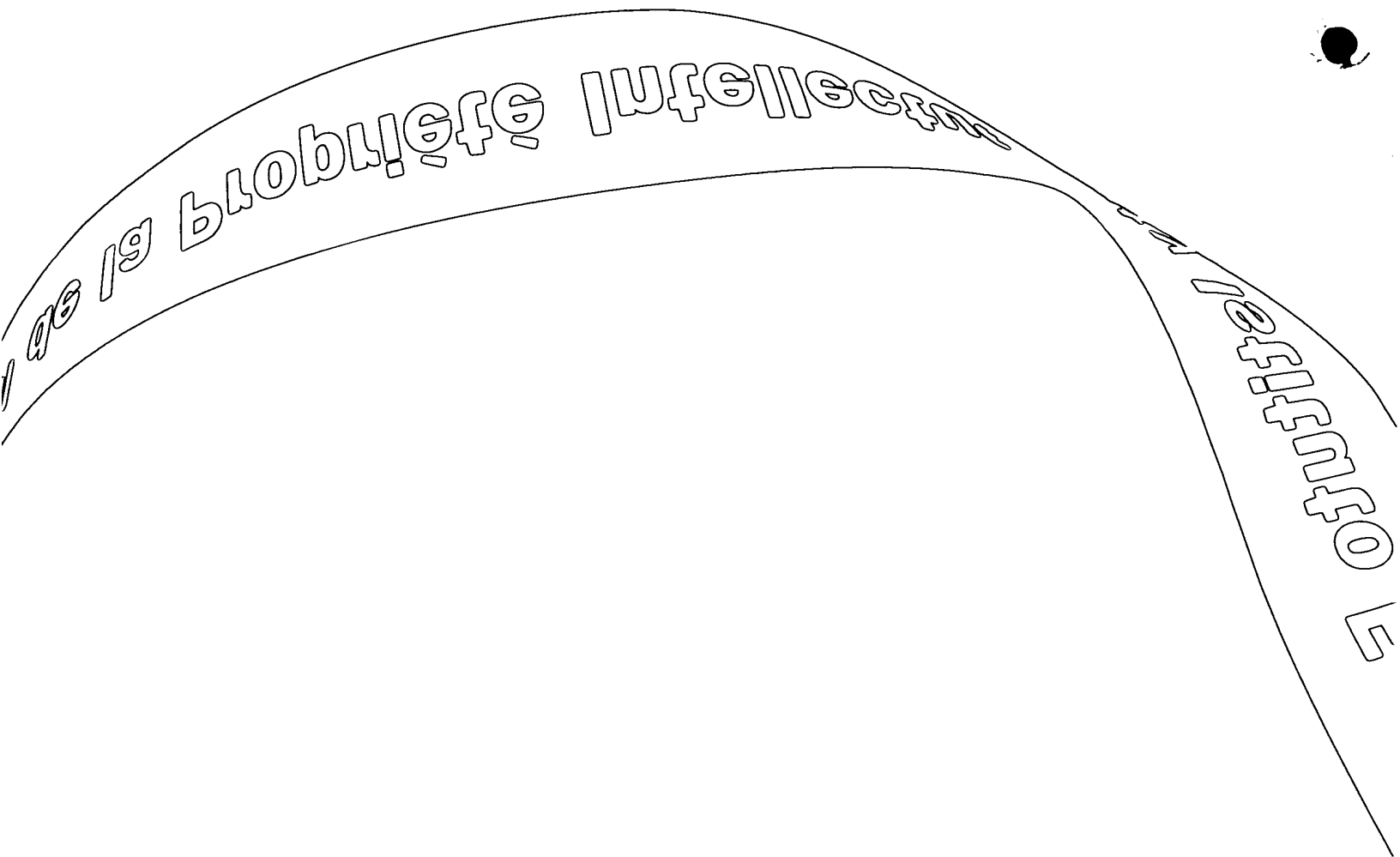
Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, - 6. Juni 2000

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

Rolf Hofstetter
Rolf Hofstetter



Patentgesuch Nr. 1999 1641/99

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:
Herbizides Mittel.

Patentbewerber:
Novartis AG
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel

Anmeldedatum: 07.09.1999

Voraussichtliche Klassen: A01N, C07D

0. 1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10.



11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100.



Herbizides Mittel

Die vorliegende Erfindung betrifft neue selektiv-herbizide, synergistische Mittel zur Bekämpfung von Gräsern und Unkräutern in Kulturen von Nutzpflanzen, insbesondere in Kulturen von Mais und Getreide, welche ein 3-Hydroxy-4-(4-methylphenyl)-5-oxo-pyrazolin-Herbizid, eine synergistisch wirksame Menge mindestens eines zweiten Herbizids sowie gegebenenfalls ein Öladditiv und/oder einen Safener (Gegenmittel, Antidot) enthalten, sowie die Verwendung dieser Mittel zur Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen.

Beim Einsatz von Herbiziden können z.B. in Abhängigkeit von der Dosis des Herbizids und der Applikationsart, der Kulturpflanze, der Bodenbeschaffenheit und den klimatischen Bedingungen, wie Belichtungsdauer, Temperatur und Niederschlagsmengen auch die Kulturpflanzen in erheblichem Maße geschädigt werden. Um diesem und ähnlichen Problemen zu begegnen, sind schon verschiedene Stoffe als Safener vorgeschlagen worden, welche befähigt sind, die schädigende Wirkung des Herbizids auf die Kulturpflanze zu antagonisieren, das heißt, die Kulturpflanze davor zu schützen, wobei aber die Herbizidwirkung auf die zu bekämpfenden Unkräuter praktisch nicht beeinträchtigt wird.

Dabei hat es sich gezeigt, daß die vorgeschlagenen Safener sowohl bezüglich der Kulturpflanzen als auch bezüglich des Herbizids und teilweise auch in Abhängigkeit von der Applikationsart oft sehr spezifisch wirken. Dies bedeutet, daß ein bestimmter Safener sich oft nur für eine bestimmte Kulturpflanze und eine spezielle Herbizidstoffklasse oder ein bestimmtes Herbizid eignet. Beispielsweise wurde gefunden, daß die aus EP-A-0 191 736 (Verb. 1.316) und WO 91/07874 (Beispiel 3) sowie aus The Pesticide Manual, 11ed. , British Crop Protection Council, Entry Nr. 154 und 462 bekannten Safener Cloquintocet bzw. Cloquintocet-mexyl und Mefenpyr bzw. Mefenpyr-diethyl zwar die Kulturpflanze vor der phytotoxischen Wirkung von speziellen 3-Hydroxy-4-(4-methylphenyl)-5-oxo-pyrazolin-Derivaten schützen können, jedoch die herbizide Wirkung auf Unkräuter teilweise abschwächen.

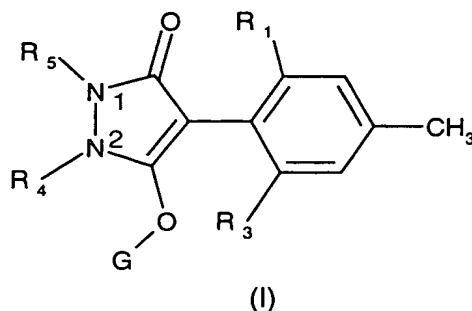
Aus US-A-4,834,908 ist bekannt, daß gewisse Öladditiv-Kombinationen die herbizide Aktivität von Verbindungen aus der Klasse der Cyclohexandione, Benzothiadiazinondioxide, Diphenyletherherbizide und Aryloxyphenoxyherbizide erhöhen können.

Obwohl die 3-Hydroxy-4-(4-methylphenyl)-5-oxo-pyrazolin-Derivate strukturell völlig verschieden von den in der US-A-4,834,908 offenbarten Verbindungen sind, führt die Kombination derartiger Öladditive mit diesen 3-Hydroxy-4-(4-methylphenyl)-5-oxo-pyrazolin-Derivaten ebenfalls zu einer Steigerung der herbiziden Aktivität, jedoch wird auch die Kulturpflanze in erheblichem Maße geschädigt. Daher ist diese Herbizid/Öladditiv-Mischung für die selektive Bekämpfung von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen nicht geeignet.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man mit diesen speziellen 3-Hydroxy-4-(4-methylphenyl)-5-oxo-pyrazolin-Herbiziden Unkräuter sehr erfolgreich selektiv bekämpfen kann ohne die Kulturpflanze zu schädigen, indem man diese Verbindungen in Kombination mit einer herbizid-synergistisch wirksamen Menge mindestens eines zweiten Herbizids sowie gegebenenfalls zusätzlich mit einem Additiv, welches ein Öl pflanzlichen oder tierischen Ursprungs oder ein Mineralöl, deren Alkylester oder Mischungen dieser Öle und Ölderivate enthält, und/oder mit den Safenern Cloquintocet oder Mefenpyr appliziert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein selektiv-herbizides Mittel, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln wie Trägerstoffen, Lösungsmitteln und Netzmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus

a) einer herbizid-wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I



worin

R₁ und R₃ unabhängig voneinander Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, durch Halogen substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkoxyalkyl, C₂-C₆-Alkylthioalkyl, Hydroxy, Mercapto, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, Carbonyl, Carboxyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Amino, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino bedeuten;

R₄ und R₅ zusammen eine Gruppe

-C-R₆(R₇)-O-C-R₈(R₉)-C-R₁₀(R₁₁)-C-R₁₂(R₁₃)- (Z₁),

-C-R₁₄(R₁₅)-C-R₁₆(R₁₇)-O-C-R₁₈(R₁₉)-C-R₂₀(R₂₁)- (Z₂), oder

-C-R₂₂(R₂₃)-C-R₂₄(R₂₅)-C-R₂₆(R₂₇)-O-C-R₂₈(R₂₉)-; (Z₃) bedeuten;

worin R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆, R₂₇, R₂₈ und R₂₉ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl stehen, wobei an die Kohlenstoffatome der Gruppen Z₁, Z₂ oder Z₃ ein Alkylenring, welcher zusammen mit den Kohlenstoffatomen der Gruppen Z₁, Z₂ oder Z₃ 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthält und durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, entweder anelliert oder spiroverknüpft sein kann, oder dieser Alkylenring mindestens ein Ringatom der Gruppen Z₁, Z₂ oder Z₃ überbrückt;

G Wasserstoff, -C(X₁)-R₃₀, -C(X₂)-X₃-R₃₁, -C(X₄)-N(R₃₂)-R₃₃, -SO₂-R₃₄, ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation oder -P(X₅)(R₃₅)-R₃₆ oder -CH₂-X₆-R₃₇ bedeutet;

X₁, X₂, X₃, X₄, X₅ und X₆ unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel bedeuten;

R₃₀, R₃₁, R₃₂ und R₃₃ unabhängig voneinander Wasserstoff,

C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Cyanoalkyl, C₁-C₁₀-Nitroalkyl, C₁-C₁₀-Aminoalkyl, C₁-C₅-Alkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇-Cyclalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₁₀-Alkoxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkenyloxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkinyloxy-alkyl, C₂-C₁₀-Alkylthio-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfoxyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Alkylideneamino-oxy-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Amino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkylcarbonyl-(C₁-C₅-alkyl)-aminoalkyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl-C₁-C₅-alkyl, Phenyl-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, Phenoxy-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Heteroaryl oder Heteroarylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Heteroarylamino, Diheteroarylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diheteroarylamino, Phenylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenylamino, Diphenylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diphenylamino, C₃-C₇-Cycloalkylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes C₃-C₇-

Cycloalkylamino, Di-C₃-C₇-cycloalkylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Di-C₃-C₇-cycloalkylamino, C₃-C₇-Cycloalkoxy oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes C₃-C₇-Cycloalkoxy bedeuten;

R₃₄, R₃₅ und R₃₆ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Cyanoalkyl, C₁-C₁₀-Nitroalkyl, C₁-C₁₀-Aminoalkyl, C₁-C₅-Alkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇-Cyclalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₁₀-Alkoxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkenyloxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkinyloxy-alkyl, C₂-C₁₀-Alkylthio-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfoxyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Alkylideneamino-oxy-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkoxy-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Amino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkylcarbonyl-(C₁-C₅-alkyl)-aminoalkyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl-C₁-C₅-alkyl, Phenyl-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, Phenoxy-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Heteroaryl oder Heteroaryl-amino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Heteroaryl-amino, Diheteroaryl-amino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diheteroaryl-amino, Phenyl-amino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl-amino, Diphenyl-amino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diphenyl-amino, C₃-C₇-Cycloalkyl-amino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl-amino, Di-C₃-C₇-cycloalkyl-amino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Di-C₃-C₇-cycloalkyl-amino, C₃-C₇-Cycloalkoxy, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes C₃-C₇-Cycloalkoxy, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Halogenalkoxy, C₁-C₅-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino sowie Benzyloxy oder Phenoxy, wobei die Benzyl- und Phenylgruppen ihrerseits durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano, Formyl, Acetyl, Propionyl, Carboxyl, C₁-C₅-Alkoxy-carbonyl, Methylthio, Ethylthio, oder Nitro substituiert sein können, bedeuten;

und

R₃₇ C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₁- C₁₀-Cyanoalkyl, C₁- C₁₀-Nitroalkyl, C₁- C₁₀-Aminoalkyl, C₁-C₅-Alkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino- C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇-Cyclalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂- C₁₀-Alkoxy-alkyl, C₄- C₁₀-Alkenyloxy-alkyl, C₄- C₁₀-Alkinyloxy-alkyl, C₂- C₁₀-Alkylthio-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfoxyl- C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Alkylideneamino-oxy-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkoxy carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Amino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkylcarbonyl-(C₁-C₅-alkyl)-aminoalkyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl-C₁-C₅-alkyl, Phenyl- C₁-C₅-alkyl, Heteroaryl- C₁-C₅-alkyl, Phenoxy- C₁-C₅-alkyl, Heteroaryloxy- C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Heteroaryl, oder Heteroarylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Heteroarylamino, Diheteroarylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diheteroarylamino, Phenylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenylamino, Diphenylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diphenylamino, C₃-C₇-Cycloalkylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes C₃-C₇-Cycloalkylamino, Di-C₃-C₇-cycloalkylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Di-C₃-C₇-cycloalkylamino, C₃-C₇-Cycloalkoxy, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes C₃-C₇-Cycloalkoxy oder C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl bedeutet; sowie Salze und Diastereomere der Verbindungen der Formel I, mit der Maßgabe, daß R₁ und R₃ nicht gleichzeitig für Methyl stehen; und

b) einer herbizid-synergistisch wirksamen Menge mindestens eines Herbizids ausgewählt aus den Klassen der Phenoxy-phenoxypropionsäuren, Hydroxylamine, Sulfonylharnstoffe, Imidazolinone, Pyrimidine, Triazine, Harnstoffe, PPO, Chloracetanilide, Phenoxyessigsäuren, Triazinone Dinitroaniline, Azinone, Carbamate, Oxyacetamide, Thiolcarbamate, Azoloharnstoffe, Benzoesäuren, Anilide, Nitrile, Trione und Sulfonamide, sowie aus den Herbiziden Amitrol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Chlopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Flurochloridone,

Indanofane, Isoxaben, Oxaziclomefone, Pyridate, Pyridafol, Quinchlorac, Quinmerac, Tridiphane und Flamprop; und gegebenenfalls

- c) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge eines Safeners ausgewählt aus Cloquintocet, einem Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation des Cloquintocets, oder Cloquintocet-mexyl, Mefenpyr, ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation des Mefenpyrs oder Mefenpyr-diethyl; und/oder
- d) einem Additiv enthaltend ein Öl pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, ein Mineralöl, deren Alkylester oder Mischungen dieser Öle und Ölderivate, enthält.

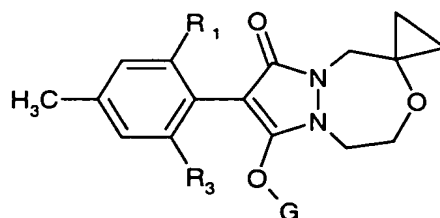
In den obigen Definitionen ist unter Halogen Fluor, Chlor, Brom und Jod, vorzugsweise Fluor, Chlor und Brom zu verstehen. Die in den Substituentendefinitionen vorkommenden Alkylgruppen stehen beispielsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl, sowie die Isomeren Pentyle und Hexyle. Geeignete Cycloalkylsubstituenten enthalten 3 bis 6 Kohlenstoffatome und sind z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Diese können durch Halogen, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, ein- oder mehrfach substituiert sein. Unter Alkenyl ist beispielsweise Vinyl, Allyl, Methallyl, 1-Methylvinyl oder But-2-en-1-yl zu verstehen. Alkynyl bedeutet beispielsweise Ethinyl, Propargyl, But-2-in-1-yl, 2-Methylbutin-2-yl oder But-3-in-2-yl. Halogenalkylgruppen haben vorzugsweise eine Kettenlänge von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Halogenalkyl ist beispielsweise Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, Pentafluorethyl, 1,1-Difluor-2,2,2-trichlorethyl, 2,2,3,3-Tetrafluorethyl und 2,2,2-Trichlorethyl; vorzugsweise Trichlormethyl, Difluorchlormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Dichlorfluormethyl. Als Halogenalkenyl kommen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierte Alkenylgruppen in Betracht, wobei Halogen Fluor, Chlor, Brom und Jod und insbesondere Fluor und Chlor bedeutet, beispielsweise 2,2-Difluor-1-methylvinyl, 3-Fluorpropenyl, 3-Chlorpropenyl, 3-Brompropenyl, 2,3,3-Trifluorpropenyl, 2,3,3-Trichlorpropenyl und 4,4,4-Trifluor-but-2-en-1-yl. Unter den durch Halogen 1-, 2- oder 3-fach substituierten C₂-C₆-Alkenylgruppen sind diejenigen bevorzugt, die eine Kettenlänge von 3 bis 5 Kohlenstoffatomen besitzen. Alkoxygruppen haben vorzugsweise eine Kettenlänge von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Alkoxy ist beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sek.-Butoxy und tert.-Butoxy sowie die Isomeren Pentyloxy und Hexyloxy; vorzugsweise

Methoxy und Ethoxy. Alkylcarbonyl steht vorzugsweise für Acetyl oder Propionyl. Alkoxycarbonyl bedeutet beispielsweise Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, iso-Propoxycarbonyl, n-Butoxycarbonyl, iso-Butoxycarbonyl, sek.-Butoxycarbonyl oder tert.-Butoxycarbonyl; vorzugsweise Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl. Alkylthiogruppen haben vorzugsweise eine Kettenlänge von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Alkylthio ist beispielsweise Methylthio, Ethylthio, Propylthio, iso-Propylthio, n-Butylthio, iso-Butylthio, sek.-Butylthio oder tert.-Butylthio, vorzugsweise Methylthio und Ethylthio. Alkylsulfinyl ist beispielsweise Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Propylsulfinyl, iso-Propylsulfinyl, n-Butylsulfinyl, iso-Butylsulfinyl, sek.-Butylsulfinyl, tert.-Butylsulfinyl; vorzugsweise Methylsulfinyl und Ethylsulfinyl. Alkylsulfonyl steht beispielsweise für Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, iso-Propylsulfonyl, n-Butylsulfonyl, iso-Butylsulfonyl, sek.-Butylsulfonyl oder tert.-Butylsulfonyl; vorzugsweise für Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl. Alkylamino ist beispielsweise Methylamino, Ethylamino, n-Propylamino, iso-Propylamino oder die isomeren Butylamine. Dialkylamino steht beispielsweise für Dimethylamino, Methylethylamino, Diethylamino, n-Propylmethylamino, Di-butylamino und Di-Isopropylamino. Alkoxyalkylgruppen haben vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome. Alkoxyalkyl bedeutet beispielsweise Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, n-Propoxymethyl, n-Propoxyethyl, iso-Propoxymethyl oder iso-Propoxyethyl. Alkylthioalkyl bedeutet beispielsweise Methylthiomethyl, Methylthioethyl, Ethylthiomethyl, Ethylthioethyl, n-Propylthiomethyl, n-Propylthioethyl, iso-Propylthiomethyl, iso-Propylthioethyl, Butylthiomethyl, Butylthioethyl oder Butylthiobutyl. Phenyl, kann substituiert vorliegen. Die Substituenten können dann in ortho-, meta- und/oder para-Stellung stehen. Bevorzugte Substituentenstellungen sind die ortho- und para-Positionen zur Ringverknüpfungsstelle. Heteroarylgruppen sind üblicherweise aromatische Heterocyclen, die vorzugsweise 1 bis 3 Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten. Beispiele für geeignete Heterocyclen und Heteroaromaten sind: Pyrrolidin, Piperidin, Pyran, Dioxan, Azetidin, Oxetan, Pyridin, Pyrimidin, Triazin, Thiazol, Thiadiazol, Imidazol, Oxazol, Isoxazol sowie Pyrazin, Furan, Morpholin, Piperazin, Pyrazol, Benzoxazol, Benzthiazol, Chinoxalin und Chinolin. Diese Heterocyclen und Heteroaromaten können weiter substituiert sein, beispielsweise mit Halogen, Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Thioalkyl, Alkylamino oder Phenyl. Die C₂-C₁₀-Alkenyl- und Alkynylgruppen R₃₄ können ein- oder mehrfach ungesättigt sein. Sie enthalten vorzugsweise 2 bis 12, insbesondere 2 bis 6 Kohlenstoffatome.

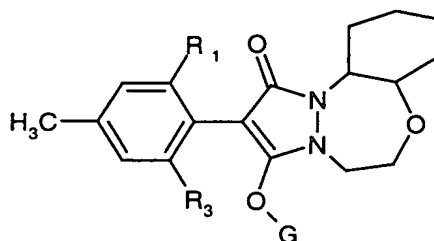
Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumkationen für den Substituenten G sind beispielsweise die Kationen von Natrium, Kalium, Magnesium, Kalzium und Ammonium. Bevorzugte Sulfoniumkationen sind insbesondere Trialkylsulfoniumkationen, worin die Alkylreste vorzugsweise je 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten.

Die linke freie Valenz der Gruppen Z_1 , Z_2 und Z_3 ist an die 1-Position und die rechte freie Valenz ist an die 2-Position des Pyrazolinerings gebunden.

Verbindungen der Formel I, worin an die Gruppen Z_1 , Z_2 und Z_3 ein Alkylenring anelliert oder spiroverknüpft sein kann, welcher zusammen mit den Kohlenstoffatomen der Gruppen Z_1 , Z_2 und Z_3 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthält, haben beispielsweise die folgende Struktur:

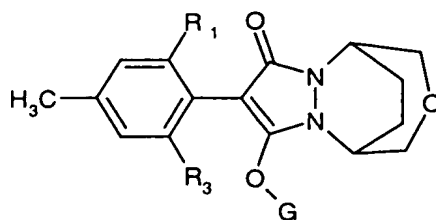


(spiroverknüpft) oder



(anelliert).

Verbindungen der Formel I, worin bei den Gruppen Z_1 , Z_2 oder Z_3 ein Alkylenring mindestens ein Ringatom der Gruppen Z_1 , Z_2 oder Z_3 überbrückt, haben beispielsweise die folgende Struktur:



(überbrückt).

Für das erfindungsgemäße Mittel bevorzugte Herbizide der Formel I sind dadurch gekennzeichnet, daß R_1 und R_3 unabhängig voneinander Ethyl, Halogenethyl, Ethinyl, C_1 - C_2 -Alkoxy oder C_1 - C_2 -Halogenalkoxy bedeuten.

Ferner sind diejenigen erfindungsgemäßen Mittel bevorzugt, worin R_4 und R_5 zusammen eine Gruppe Z_2 - $C-R_{14}(R_{15})-C-R_{16}(R_{17})-O-C-R_{18}(R_{19})-C-R_{20}(R_{21})-$ (Z_2) bilden, worin besonders bevorzugt R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} und R_{21} Wasserstoff bedeuten.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von erfindungsgemäßen Mitteln ist dadurch gekennzeichnet, daß R_{30} , R_{31} , R_{32} und R_{33} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_1 - C_8 -Cyanoalkyl, C_1 - C_8 -Nitroalkyl, C_1 - C_8 -Aminoalkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Halogenalkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_5 -Alkylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_8 -Dialkylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_4 -Alkoxy-alkyl, C_4 - C_6 -Alkenyloxy-alkyl, C_4 - C_6 -Alkinyloxy-alkyl, C_2 - C_4 -Alkylthio-alkyl, C_1 - C_4 -Alkysulfinyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_2 -Alkylsulfonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_2 - C_4 -Alkylideneamino-oxy- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy-carbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 -Amino-carbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_2 - C_8 -Dialkylamino-carbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonylamino- C_1 - C_2 -alkyl, C_2 - C_5 -Alkylcarbonyl-(C_1 - C_2 -alkyl)-aminoalkyl, C_3 - C_6 -Trialkylsilyl- C_1 - C_5 -alkyl, Phenyl- C_1 - C_2 -alkyl, Heteroaryl- C_1 - C_2 -alkyl, Phenoxy- C_1 - C_2 -alkyl, Heteroaryloxy- C_1 - C_2 -alkyl, Phenyl oder Heteroaryl bedeuten;

R_{34} , R_{35} und R_{36} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_1 - C_8 -Cyanoalkyl, C_1 - C_8 -Nitroalkyl, C_1 - C_8 -Aminoalkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Halogenalkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_5 -Alkylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_8 -Dialkylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_4 -Alkoxy-alkyl, C_4 - C_6 -Alkenyloxy-alkyl, C_4 - C_6 -Alkinyloxy-alkyl, C_2 - C_4 -Alkylthio-alkyl, C_1 - C_4 -Alkysulfinyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_2 -Alkylsulfonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_2 - C_4 -Alkylideneamino-oxy- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy-carbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 -Amino-carbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_2 - C_8 -Dialkylamino-carbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonylamino- C_1 - C_2 -alkyl, C_2 - C_5 -Alkylcarbonyl-(C_1 - C_2 -alkyl)-aminoalkyl, C_3 - C_6 -Trialkylsilyl- C_1 - C_5 -alkyl, Phenyl- C_1 - C_2 -alkyl, Heteroaryl- C_1 - C_2 -alkyl, Phenoxy- C_1 - C_2 -alkyl, Heteroaryloxy- C_1 - C_2 -alkyl, Phenyl oder Heteroaryl, Benzyloxy oder Phenoxy, wobei die Benzyl- und Phenylgruppen ihrerseits durch



Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Dimethylamino, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Formyl, Acetyl, Propionyl, Carboxyl, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl oder C₁- oder C₂-Halogenalkyl substituiert sein können, bedeuten; und

R₃₇ C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Cyanoalkyl, C₁-C₈-Nitroalkyl, C₁-C₈-Aminoalkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₅-Alkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₄-Alkoxy-alkyl, C₄-C₆-Alkenyloxy-alkyl, C₄-C₆-Alkinyloxy-alkyl, C₂-C₄-Alkylthio-alkyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-Alkylsulfonyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₄-Alkylideneamino-oxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-Amino-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonylamino-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₅-Alkylcarbonyl-(C₁-C₂-alkyl)-aminoalkyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl-C₁-C₅-alkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, Phenoxy-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₂-alkyl, Phenyl oder Heteroaryl, Benzyloxy oder Phenoxy, wobei die Benzyl- und Phenylgruppen ihrerseits durch Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Dimethylamino, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Formyl, Acetyl, Propionyl, Carboxyl, C₁-C₂-Alkoxycarbonyl oder C₁- oder C₂-Halogenalkyl substituiert sein können; oder R₃₇ C₁-C₈-Alkylcarbonyl bedeutet.

Besonders bevorzugt sind diejenigen erfindungsgemäßen Mittel, worin in der Formel I R₃₀, R₃₁, R₃₂ und R₃₃ unabhängig voneinander Wasserstoff,

C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₄-Alkoxy-alkyl, Phenyl, Heteroaryl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, Phenoxy-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₂-alkyl bedeuten;

R₃₄, R₃₅ und R₃₆ unabhängig voneinander Wasserstoff,

C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₄-Alkoxy-alkyl, Phenyl, Heteroaryl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, Phenoxy-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₃-Alkylamino oder Di-(C₁-C₃-alkyl)-amino bedeuten; und

R₃₇ C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₄-Alkoxy-alkyl, Phenyl, Heteroaryl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, Phenoxy-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₃-Alkylamino, Di-(C₁-C₃-alkyl)-amino oder C₁-C₈-Alkylcarbonyl bedeutet.

Von den erfindungsgemäßen Mitteln sind ferner diejenigen besonders bevorzugt, die als Herbizid-wirksame Komponente eine Mischung aus einer Verbindung der Formel I und eine synergistisch wirksame Menge mindestens eines Herbizids ausgewählt aus Diclofop-methyl, Fluazifop-P-butyl- Quizalafop-P-ethyl, Propaquizafop, Clodinafop-P-propargyl, Cyhalofop-butyl, Fenoxaprop-P-Ethyl, Haloxyfop-methyl, Haloxyfop-etoethyl, Sethoxidim, Alloxydim, Clethodim, Clefoxydim, Cycloxydim, Tepralkoxydim, Tralkoxydim Butroxidim, Amidosulfuron, Azimsulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Cinosulfuron, Chlorsulfuron, Chlorimuron, Cyclosulfamuron, Ethametsulfuron-methyl, Ethoxysulfuron, Fluazasulfuron, Flupyrsulfuron, Imazosulfuron, Iodosulfuron (CAS RN 144550-36-7 und 185119-76-0), Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Oxasulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Sulfosulfuron, Rimsulfuron, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron, Tribenuron-mehtyl, Triflusulfuron-methyl, Prosulfuron, Flucarbazon, Tritosulfuron CAS RN 142469-14-5, Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazamethapyr, Imazaquin, Imazamox, Imazapyr, Pyriithiobac-sodium, Pyriminobac, Bispyribac-sodium, Atrazin, Butracil, Simazin, Simethryne, Terbutryne, Terbuthylazine, Trimexyflam, Isoproturon, Chlortoluron, Diuron, Dymron, Fluometuron, Linuron, Methabenzthiazuron, Glyphosate, Sulfosate, Glufosinate, Nitrofen, Bifenox, Acifluorfen, Lactofen, Oxyfluorfen, Ethoxyfen, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Azafenidin (CAS RN. - 68049-83-2), Benzfendizone (CAS RN 158755-95-4), Butafenacil (CAS RN 158755-95-4), Carfentrazone-ethyl, Cinidon-ethyl (CAS RN 142891-20-1), Flumichlorac-pentyl, Flumioxazin, Fluthiacet-methyl, Oxadiargyl (CAS RN 39807-15-3), Oxadiazon, Pentoxazon (CAS RN 110956-75-7), Sulfentrazone, Fluazolate (CAS RN 174514-07-9), Pyraflufen-ethyl, Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Dimethachlor, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Metazachlor, Metolachlor, S-Metolachlor, Pretilachlor, Propachlor, Propisochlor, Thenylchlor, Pethoamid (CAS RN 106700-29-2), 2,4-D, Fluroxypyr, MCPA, MCPP, MCPB, Trichlorpyr, Mecropop-P, Hexazinon, Metamitron, Metribuzin, Oryzalin, Pendimethalin, Trifluralin, Chloridazon, Norflurazon, Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham, Propham, Mefenacet, Fluthiacet, Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb, Triallate, Fentrazamide (CAS RN158237-07-1), Cafenstrole, Dicamba, Picloram, Diflufenican, Propanil, Bromoxynil, Dichlobenil, Ioxynil, Sulcotrione, Mesotrione (CAS RN 104206-82-8), Isoxaflutole, Isoxachlortole (CAS RN 141112-06-3), Flucarbazone (CAS RN 181274-17-9), Procarbazone (CAS RN 145026-81-9), Chlorasulam, Diclosulam (CAS RN 145701-21-9), Florasulam, Flumetsulam, Metosulam, Amitrol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Chlopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr,



Ethofumesate, Flurochloridone, Indanofane, Isoxaben, Oxaziclomefone (CAS RN 153197-14-9), Pyridate, Pyridafol (CAS RN. 40020-01-7), Quinchlorac, Quinmerac, Tridiphane und Flamprop enthält.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten vorzugsweise

- a) ein Herbizid der Formel I in Kombination mit:
- b) einer herbizid-synergistisch wirksamen Menge eines zweiten erfindungsgemäßen Herbizids,
- c) einem Safener und
- d) einem Öladditiv.

Von den synergistisch wirksamen Herbiziden b) sind diejenigen aus der Klasse der Sulfonylharnstoffe und Phenoxy-phenoxypropionsäuren bevorzugt, wobei das beispielsweise aus The Pesticide Manual, 11ed. , British Crop Protection Council, Entry Nr. 147 bekannte Clodinafop-propargyl und das aus The Pesticide Manual, 11ed. , British Crop Protection Council, Entry Nr. 723 bekannte Triasulfuron ganz besonders bevorzugt ist. Ein besonders bevorzugter Safener c) ist Cloquintocet-mexyl. Als geeignetes Öladditiv ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung MERGE® und Actiprom® besonders hervorzuheben.

Wenn nicht anders angegeben, sind die oben angegebenen Mischungspartner der Verbindung der Formel I aus The Pesticide Manual, Eleventh Edition, 1997, BCPC bekannt. Die Mischungspartner der Verbindung der Formel I können gegebenenfalls auch in Form von Estern oder Salzen vorliegen, wie sie z. B. in The Pesticide Manual, Eleventh Edition, 1997, BCPC, genannt sind. Butafenacil ist aus US-A-5,183,492 bekannt. Pethoamid besitzt die CAS Registriernummer 106700-29-2. Mesotrione ist aus US-A-5,006,158 bekannt.

Die erfindungsgemäßen Mittel können auch Salze, die die Verbindungen der Formel I mit Säuren bilden können, enthalten. Geeignete Säuren für die Bildung der Säureadditionssalze sind sowohl organische wie anorganische Säuren. Beispiele solcher Säuren sind Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure, Phosphorsäuren, Schwefelsäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Oxalsäure, Malonsäure, Fumarsäure, organische Sulfonsäuren, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure und Salicylsäure. Bei den Salzen der Verbindungen der Formel I mit acidem Wasserstoff handelt es sich auch um Alkalimetallsalze, z.B. Natrium- und Kaliumsalze;

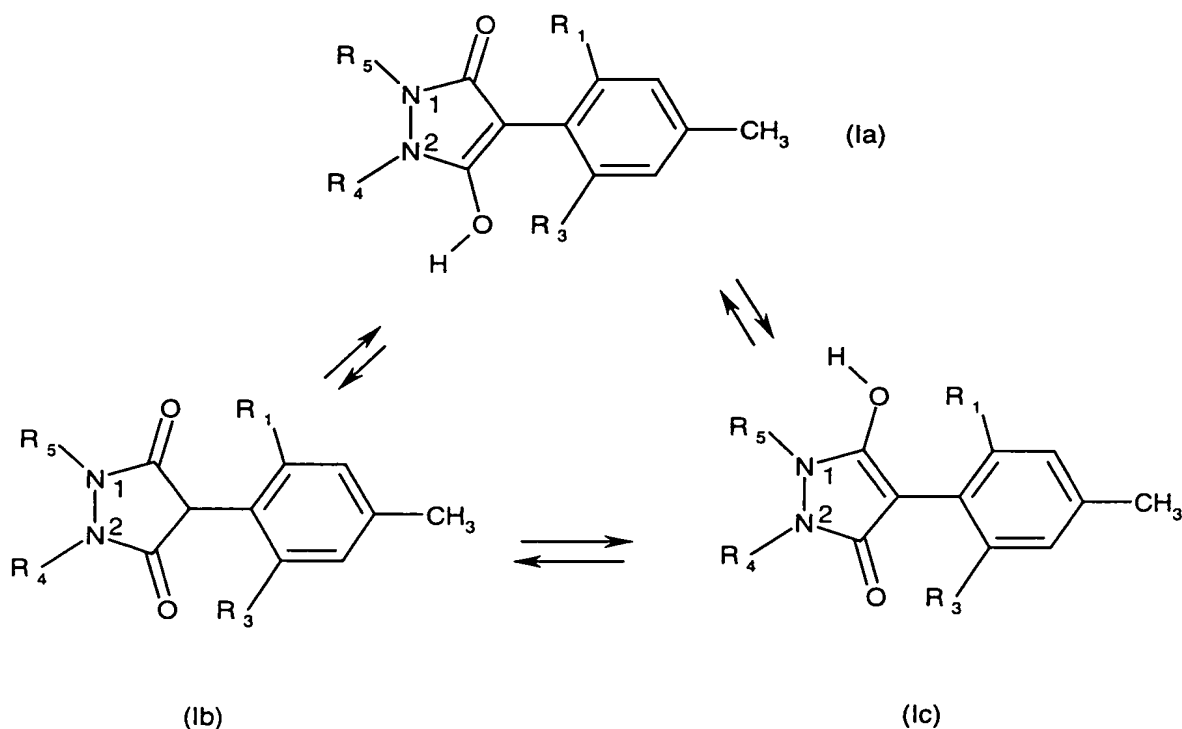
Erdalkalimetallsalze, z.B. Calcium- und Magnesiumsalze; Ammoniumsalze, d.h. unsubstituierte Ammoniumsalze und mono- oder mehrfach-substituierte Ammoniumsalze, sowie um Salze mit anderen organischen Stickstoffbasen. Entsprechend kommen als Salzbildner Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide in Frage, insbesondere die Hydroxide von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium, wobei denen von Natrium oder Kalium besondere Bedeutung zukommt.

Als Beispiele für zur Ammoniumsalzbildung geeignete Amine kommen sowohl Ammoniak wie auch primäre, sekundäre und tertiäre C₁-C₁₈-Alkylamine, C₁-C₄-Hydroxyalkylamine und C₂-C₄-Alkoxyalkylamine in Betracht, beispielsweise Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, iso-Propylamin, die vier isomeren Butylamine, n-Amylamin, iso-Amylamin, Hexylamin, Heptylamin, Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Pentadecylamin, Hexadecylamin, Heptadecylamin, Octadecylamin, Methyl-ethylamin, Methyl-iso-propylamin, Methyl-hexylamin, Methyl-nonylamin, Methyl-pentadecylamin, Methyl-octadecylamin, Ethyl-butylamin, Ethyl-heptylamin, Ethyl-octylamin, Hexyl-heptylamin, Hexyl-octylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Di-iso-propylamin, Di-n-butylamin, Di-n-amylamin, Di-iso-amylamin, Dihexylamin, Diheptylamin, Dioctylamin, Ethanolamin, n-Propanolamin, iso-Propanolamin, N,N-Diethanolamin, N-Ethylpropanolamin, N-Butylethanolamin, Allylamin, n-Butenyl-2-amin, n-Pentenyl-2-amin, 2,3-Dimethylbutenyl-2-amin, Di-butenyl-2-amin, n-Hexenyl-2-amin, Propylendiamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin, Tri-iso-propylamin, Tri-n-butylamin, Tri-iso-butylamin, Tri-sek.-butylamin, Tri-n-amylamin, Methoxyethylamin und Ethoxyethylamin; heterocyclische Amine wie z.B. Pyridin, Chinolin, iso-Chinolin, Morpholin, N-Methylmorpholin, Thiomorpholin, Piperidin, Pyrrolidin, Indolin, Chinuclidin und Azepin; primäre Arylamine wie z.B. Aniline, Methoxyaniline, Ethoxyaniline, o,m,p-Toluidine, Phenylendiamine, Benzidine, Naphthylamine und o,m,p-Chloraniline; insbesondere aber Triethylamin, iso-Propylamin und Di-iso-propylamin.

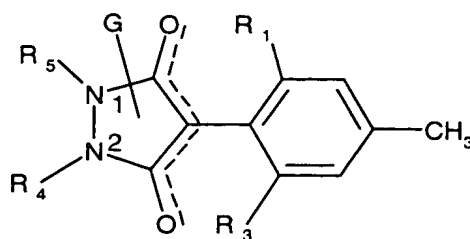
Die unsymmetrisch substituierten Verbindungen der Formel I fallen, sofern nicht chirale Edukte verwendet werden, im allgemeinen bei den in dieser Anmeldung beschriebenen Verfahren als Racemate an. Die Stereoisomeren können sodann nach bekannten Methoden, wie etwa fraktionierter Kristallisation nach Salzbildung mit optisch reinen Basen, Säuren oder Metallkomplexen, oder aber durch chromatographische Verfahren wie z.B. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) an Acetylcellulose aufgrund

physikochemischer Eigenschaften getrennt werden. In der vorliegenden Erfindung sind unter den Verbindungen der Formel I sowohl die angereicherten und optisch reinen Formen der jeweiligen Stereoisomeren als auch die Racemate bzw. Diastereomere zu verstehen. Sofern nicht speziell auf die einzelnen optischen Antipoden hingewiesen wird, sind diejenigen racemischen Gemische unter der gegebenen Formel zu verstehen, die beim angegebenen Herstellungsverfahren entstehen. Liegt eine aliphatische C=C-Doppelbindung vor, so kann auch geometrische Isomerie auftreten.

Die Verbindungen der Formel I können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometrische, und/oder optische Isomere und Isomerengemische sowie als Tautomere und Tautomerengemische vorliegen. Beispielsweise können die Verbindungen der Formel I, worin die Gruppe G Wasserstoff bedeutet, in den folgenden tautomeren Gleichgewichten vorliegen:



Wenn G verschieden von Wasserstoff ist und Z die Gruppe Z₁ oder Z₃ bedeutet oder wenn G verschieden von Wasserstoff ist und Z₂ unsymmetrisch substituiert, aneliert oder spiroverknüpft ist, kann die Verbindung der Formel I als Isomer der Formel Id

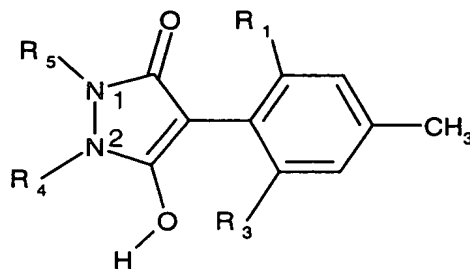


(Id)

vorliegen.

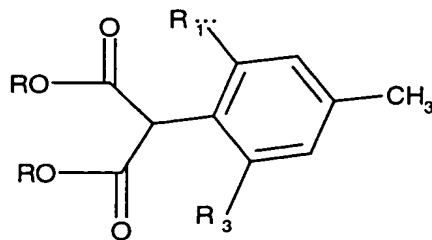
Verfahren zur Herstellung von Verbindungen, die hinsichtlich der Bedeutung der Substituenten R₄ und R₅ von den Verbindungen der Formel I gemäß vorliegender Erfindung verschieden sind, sind beispielsweise in WO 96/21652 beschrieben. Die Verbindungen der Formel I gemäß vorliegender Erfindung können analog den in WO 96/21652 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Die für derartige Verfahren als Ausgangsprodukte eingesetzten Verbindungen der Formel II



(II)

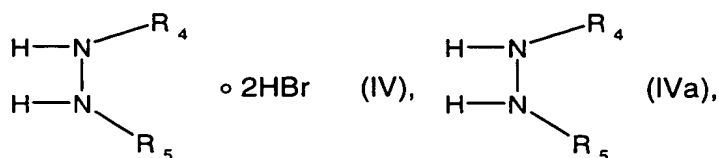
worin R₁, R₃, R₄ und R₅ die unter Formel I angegebene Bedeutungen haben, können beispielsweise hergestellt werden, indem man eine Verbindung der Formel III



(III),

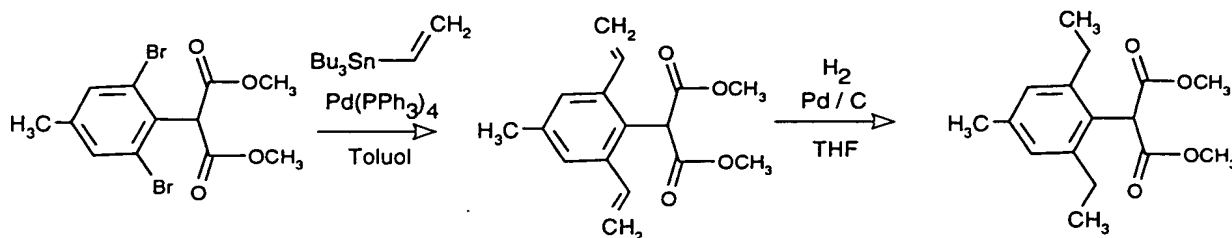
worin R C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Trichlorethyl bedeutet und R₁ und R₃ die unter Formel I angegebenen Bedeutungen haben, in einem

inerten, organischen Lösungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart einer Base mit einer Verbindung der Formel IV oder IVa



worin R_4 und R_5 die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, umgesetzt. Weitere Herstellungsverfahren zu Verbindungen der Formel II sind beispielsweise auch in WO 92/16510 beschrieben.

Die Verbindungen der Formel III sind entweder bekannt oder lassen sich analog bekannter Verfahren herstellen. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel III sowie deren Umsetzung mit Hydrazinen sind beispielsweise in WO 97/02243 beschrieben. Verbindungen der Formel III, worin R C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, vorzugsweise Methyl Ethyl oder Trichlorethyl bedeutet und R_1 , R_2 und R_3 die unter Formel I angegebenen Bedeutungen haben, lassen sich analog dem Fachmann bekannten Methoden herstellen. Beispielsweise können Verbindungen der Formel III, worin R C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Trichlorethyl bedeutet und R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_2 - C_4 -Alkynyl bedeuten nach dem Verfahren der Kreuzkopplung nach Stille (J.K. Stille, Angew. Chem. 1986, 98, 504-519), Sonogashira (K. Sonogashira et al., Tetrahedron Lett. 1975, 4467-4470), Suzuki (N. Miyaura, A. Suzuki, Chem. Rev. 1995, 95, 2457-2483) oder Heck (R.F. Heck, Org. React. 1982, 27, 345-390) und gegebenenfalls anschließender Hydrierung hergestellt werden. Das folgende Reaktionsschema illustriert dieses Vorgehen:

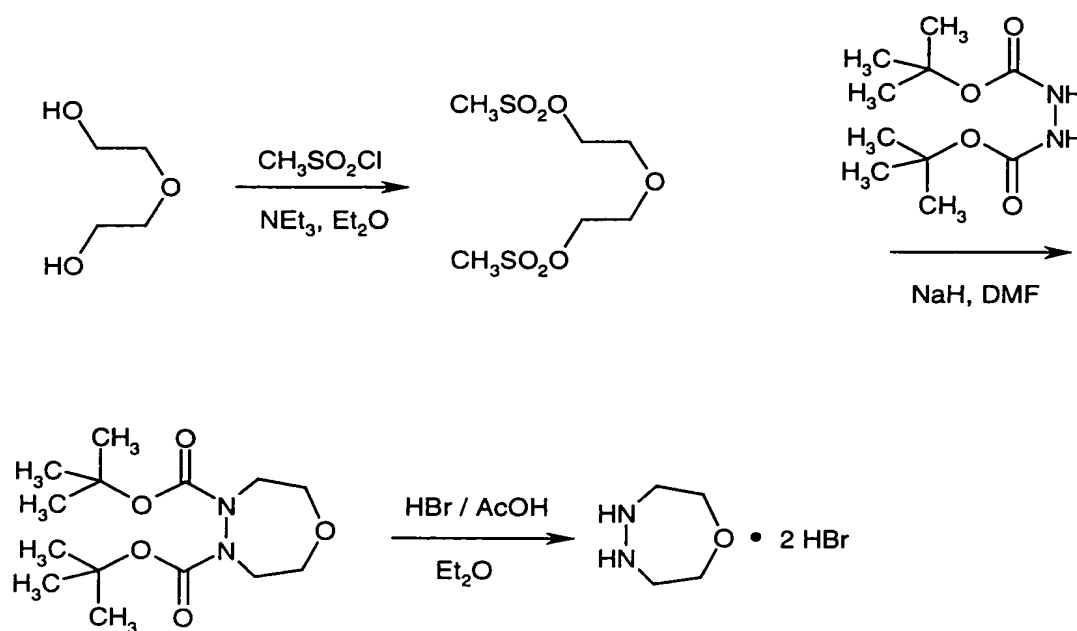


Die Verbindungen der Formel IV und IVa sind entweder bekannt oder lassen sich analog bekannter Verfahren herstellen. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel IV

Formel VI und VII sind bekannt oder lassen sich analog dem Fachmann bekannten Methoden herstellen.

Verbindungen der Formel IV, worin R_4 und R_5 zusammen eine Gruppe Z_2

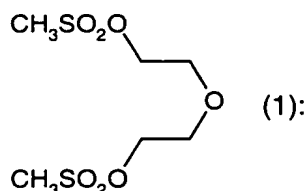
$-C-R_{14}(R_{15})-C-R_{16}(R_{17})-O-C-R_{18}(R_{19})-C-R_{20}(R_{21})-$ (Z_2), worin R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} und R_{21} Wasserstoff bedeuten, können z.B. nach folgendem Reaktionsschema hergestellt werden:



Die Endprodukte der Formel I können auf übliche Weise durch Einengen und/oder Verdampfen des Lösungsmittels isoliert und durch Umkristallisieren oder Zerreiben des festen Rückstandes in Lösungsmitteln, in denen sie sich nicht gut lösen, wie Ether, Alkanen, aromatischen Kohlenwasserstoffen oder chlorierten Kohlenwasserstoffen oder mittels Chromatographie gereinigt werden. Salze von Verbindungen der Formel I können in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Derartige Herstellungsmethoden sind beispielsweise in WO 96/21652 beschrieben.

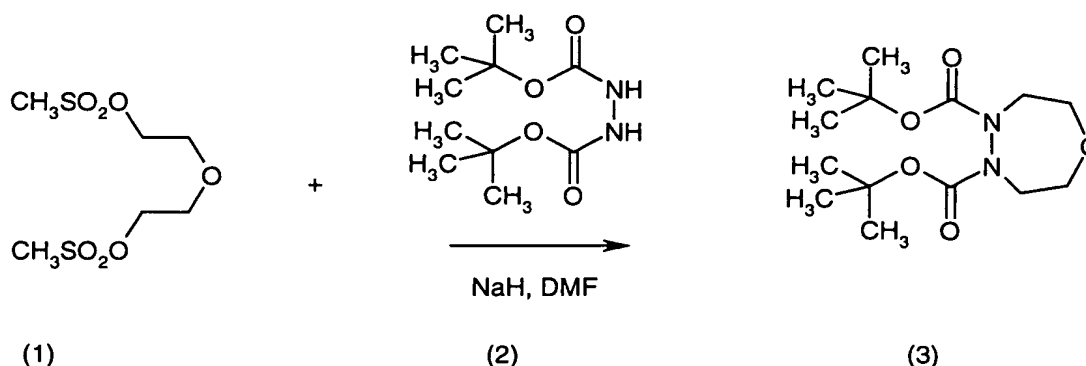
Herstellungsbeispiele:

Beispiel H1: Herstellung von:



Zu einer auf -10°C gekühlten Lösung aus 80,6 g (0,76 mol) Diethylenglykol und 159,9 g (1,58 mol) Triethylamin in 1500 ml Diethylether gibt man eine Lösung aus 177,6 g Methansulfochlorid in 400 ml Diethylether innerhalb von einer Stunde tropfenweise hinzu, wobei die Temperatur unter 5°C gehalten wird. Nach 30 minütigem Rühren bei einer Temperatur von 0°C entfernt man die Kühlung. Nach 2 Stunden gibt man bei einer Temperatur von 20°C 12 ml Triethylamin und 12 ml Methansulfochlorid hinzu und rührt für weitere 4 Stunden. Anschließend wird die so erhaltene weiße Suspension auf einen Saugfilter gegeben und der Rückstand zweimal mit 300 ml Diethylether gewaschen. Das Nutschgut wird in 2000 ml Essigsäureethylester aufgenommen, die Suspension 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und erneut abfiltriert. Das erhaltene Filtrat wird eingedampft und der Rückstand ohne weitere Reinigung in die nächste Reaktion eingesetzt. Man erhält 216,5 g des gewünschten Rohproduktes (**1**) in Form weißer Kristalle.

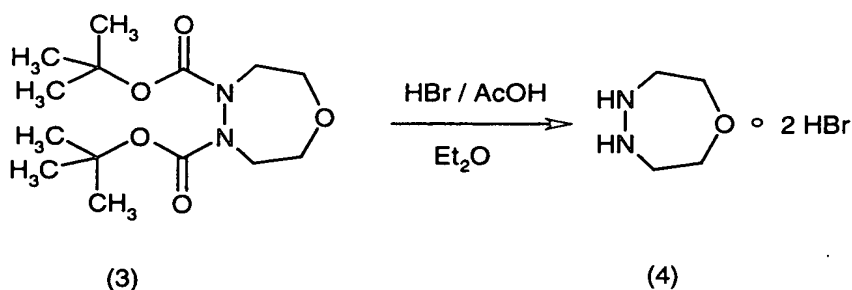
Beispiel H2:



Zu einer auf 5 °C gekühlten Suspension aus 23,9 g (0,60 mol) 60%iger-Natriumhydrid in 500 ml Dimethylformamid gibt man eine Lösung aus 68,78 g (0,30 mol) **(2)** in 140 ml Dimethylformamid innerhalb von 30 Minuten tropfenweise hinzu. Man entfernt die Kühlung und rührt, bis die Reaktionsmischung eine Temperatur von 20 °C erreicht hat. Anschließend wird kurz auf eine Temperatur von 30 bis 40 °C aufgeheizt um den Wasserstoffabgang zu

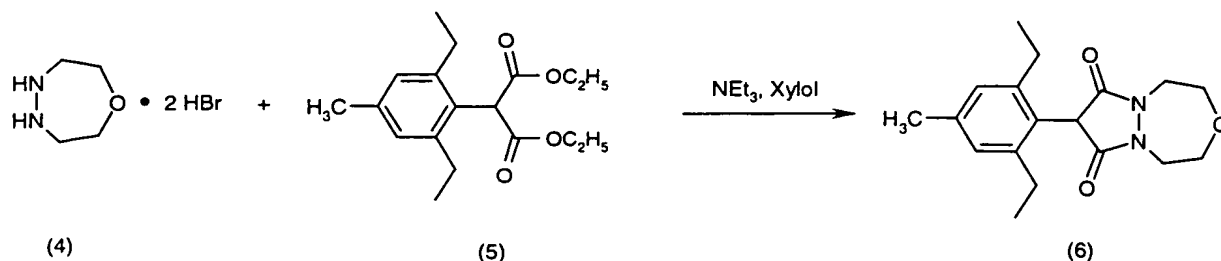
wervollständigen. Nach Abkühlen auf eine Temperatur von 0 bis 5 °C gibt man eine Lösung aus 80 g (0,305 mol) (1) in 160 ml Dimethylformamid innerhalb von 30 Minuten tropfenweise hinzu, wobei die Temperatur bei 0 bis 5 °C gehalten wird. Nach Entfernen der Kühlung und 3-stündigem Rühren bei Raumtemperatur, sowie 45 Minuten bei ca. 40 °C gibt man die Reaktionsmischung auf eine Mischung aus gesättigter Ammoniumchloridlösung, Eis und tert.-Butyl-Methylether, trennt die Phasen und wäscht anschließend die organische Phase mit Wasser (2x). Nach Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat, Eindampfen und weiteres Trocknen bei einer Temperatur von 40 °C unter Vakuum erhält man 92,2 g (3) in Form eines leicht gelben Öles. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung in die nächste Reaktion eingesetzt.

Beispiel H3:



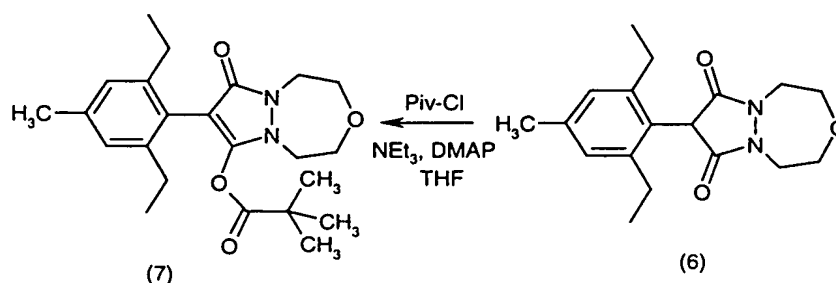
Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus 92,2 g (0,305 mol) (3) in 1200 ml Diethylether gibt man 160,5 ml einer 33 %igen Lösung aus Bromwasserstoff in Eisessig innerhalb von 30 Minuten tropfenweise hinzu. Nach Entfernen der Kühlung und anschließendem 22-stündigem Rühren bei 20 °C und 27-stündigem Rühren unter Rückfluss gibt man die erhaltene weiße Suspension auf einen Saugfilter, wäscht mit Diethylether nach, und trocknet anschließend den Filtrerrückstand über P₂O₅ unter Vakuum bei einer Temperatur von 50 bis 60 °C. Man erhält das Produkt (4) in einer Ausbeute von 52,9 g in Form eines weißen Feststoffes.

Beispiel H4:



Zu einer Suspension von 4,4 g (16,5 mmol) **(4)** in 175 ml Xylol gibt man 10,61 ml (76 mmol) Triethylamin hinzu und entgast (4 x Vakuum/Argon). Anschließend wird die gelbe Suspension auf eine Temperatur von 60 °C erwärmt und 3 Stunden lang gerührt. Dann gibt man 5,07 g (16,5 mmol) **(5)** hinzu und heizt auf eine Badtemperatur von 140 °C auf, um laufend überschüssiges Triethylamin und das entstandene Ethanol abzudestillieren. Nach 3 Stunden kühlt man die Reaktionsmischung auf eine Temperatur von 40 °C ab und gibt sie in 100 ml eines Eis/Wasser-Gemisches. Mit wässriger 1N-Natriumhydroxidlösung wird das Reaktionsgemisch alkalisch eingestellt und die wässrige Phase (enthält das Produkt) zweimal mit Essigsäureethylester gewaschen. Nach zweimaligem Zurückwaschen der organischen Phase mit wässriger 1N-Natriumhydroxidlösung werden die wässrigen Phasen vereinigt, das verbliebene Xylol abdestilliert und die vereinigten wässrigen Phasen mit 4 N HCl unter Kühlung auf pH 2-3 eingestellt. Das dabei ausfallende Produkt gibt man auf einen Saugfilter, wäscht den Filtrerrückstand mit Wasser und kurz mit Hexan und trocknet anschließend den Filtrerrückstand im Vakuum bei einer Temperatur von 60 °C über P₂O₅. Man erhält 4,08 g **(6)** Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 189-191 °C (Zers.).

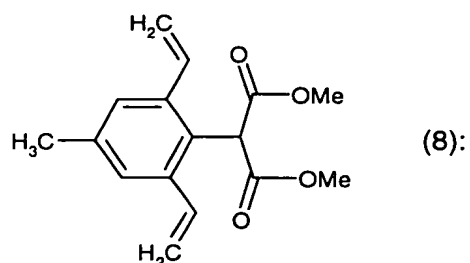
Beispiel H5:



Zu einer auf eine Temperatur von 0 °C gekühlte Lösung aus 1 g (3,2 mmol) **(6)** und 0,65 g (6,4 mmol) Triethylamin in 30 ml Tetrahydrofuran gibt man eine katalytische Menge 4-

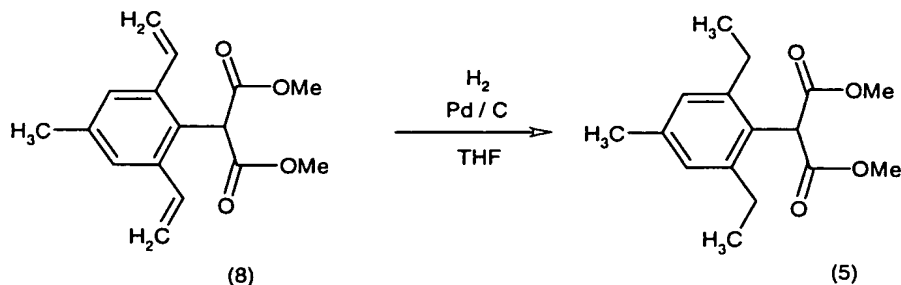
Dimethylaminopyridin hinzu. Anschließend gibt man 0,49 g (4,1 mmol) Pivaloylchlorid tropfenweise hinzu. Nach 30-minütigem Rühren bei einer Temperatur von 0 °C entfernt man die Kühlung und rührt für weitere 60 Minuten. Anschließend gibt man das Reaktionsgemisch in gesättigte wässrige Natriumchloridlösung und trennt die organische Phase ab. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und eingedampft. Nach chromatographischer Reinigung und Umkristallisation aus Diethylether erhält man 1,07 g (**7**) mit einem Schmelzpunkt von 122 bis 123 °C.

Beispiel H6: Herstellung von



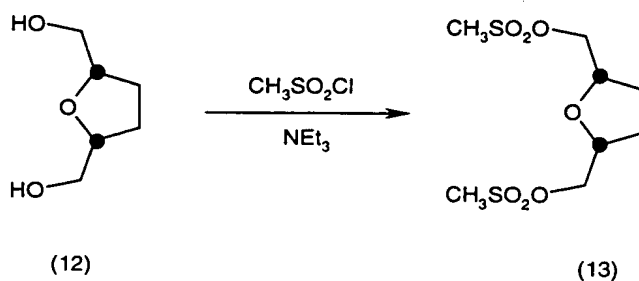
Zu einer Lösung aus 20 g 2-(2,6-Dibrom-4-methyl-phenyl)-malonsäuredimethylester (bekannt aus WO 96/35664) (52,6 mmol) in 400 ml Toluol (3 x entgast, Vakuum/Argon) gibt man zuerst 36,7 g (0,116 mol) Tributylvinylstannan und anschließend 2 g Tetrakis-Triphenylphosphin-Palladium hinzu. Dann wird die Reaktionsmischung für 9 Stunden bei einer Temperatur von 90 bis 95 °C gerührt. Nach Filtration über Hyflo und Einengen am Rotationsverdampfer erhält man nach chromatographischer Reinigung 15,3 g (**8**) in Form eines gelben Öles, welches ohne weitere Reinigung in die nächste Reaktion eingesetzt wird.

Beispiel H7:



15,2 g der gemäß Beispiel H6 erhaltenen Verbindung (**8**) wird mit Wasserstoff über einen Palladiumkatalysator (Kohlenstoff als Träger, 7 g 5% Pd/C) in 160 ml Tetrahydrofuran bei einer Temperatur von 20 bis 25°C hydriert. Nach Beendigung der Hydrierung wird das Produkt über Hyflo filtriert und das erhaltene Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeeengt. Man erhält 13,7 g (**5**) in Form gelber Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 47 bis 49 °C.

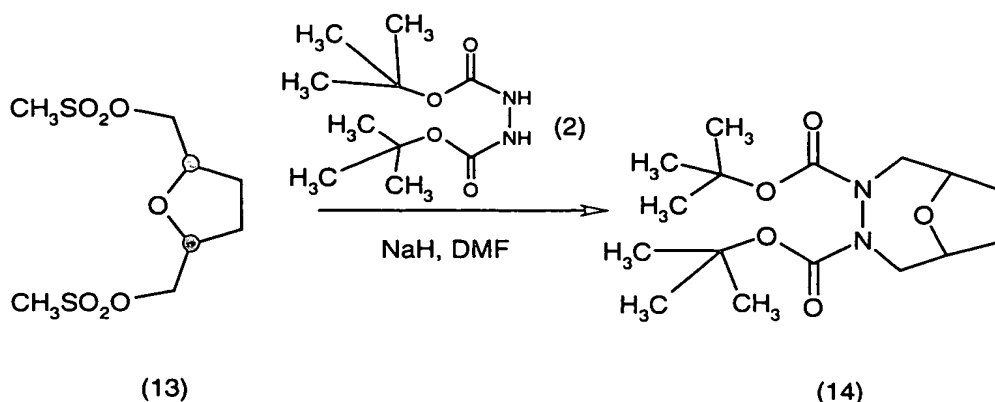
Beispiel H8:



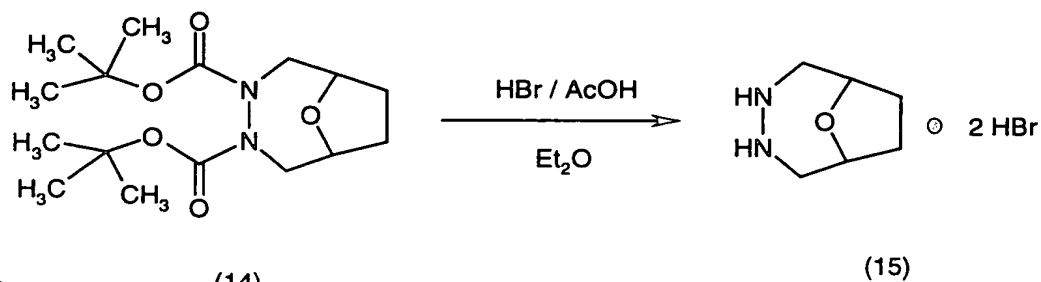
Zu einer auf 0-3°C gekühlten Lösung aus 37,1 g (0,28 mol) *cis*-2,5-Bis(hydroxymethyl)tetrahydrofuran (**12**) und 65,3 g (0,65 mol) Triethylamin in 400 ml Methylenchlorid gibt man 67,8 g (0,59 mol) Methansulfochlorid tropfenweise hinzu, wobei die Temperatur unter 7°C gehalten wird. Anschließend wird über Nacht bei einer Temperatur von 20°C gerührt. Die so erhaltene weiße Suspension wird auf einen Saugfilter gegeben, der Rückstand mit Methylenchlorid gewaschen und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird in Essigsäureethylester aufgenommen, mit Wasser (2x) und mit gesättigter wäßriger Natriumchloridlösung (1x) gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und eingeeengt. Man erhält 72,7 g der Dimesylatverbindung (**13**) als rohes Öl, welches ohne weitere Reinigung in die nächste Reaktion eingesetzt wird.

Das Edukt (**12**) ist in der Literatur bekannt: siehe z.B. K. Naemura et al., *Tetrahedron Asymmetry* **1993**, 4, 911-918.

Beispiel H9



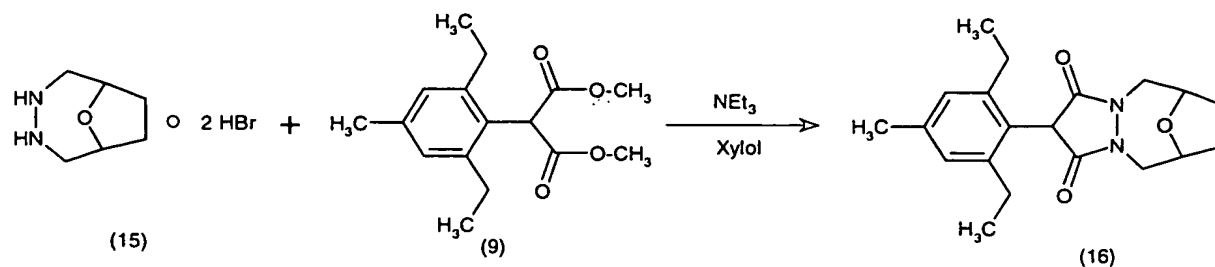
Analog zum Herstellungsbeispiel H2, ausgehend aus 21,0 g (0,53 mol) 60%iger-NaH, 58,4 g (0,25 mol) **(2)** und 72,5 g (0,25 mol) Dimesylat **(13)** in insgesamt 840 ml Dimethylformamid, erhält man **(14)** als rohes braunes Öl. Nach chromatographischer Reinigung werden 53,7 g der reinen Verbindung **(14)** als weißer Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 81 bis 83 °C erhalten.



Beispiel H10:

Analog zum Herstellungsbeispiel H3, ausgehend aus 53,5 g (0,16 mol) **(14)** in 800 ml Diethylether und 90 ml einer 33%igen Lösung aus Bromwasserstoff in konz. Essigsäure, erhält man 36,5 g des bicyclischen Hydrazins **(15)** als Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 262 bis 264 °C.

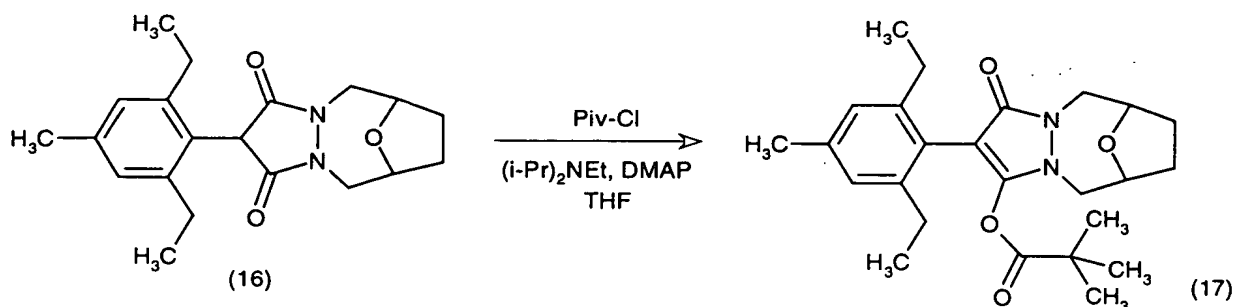
Beispiel H11:



Analog zum Herstellungsbeispiel H4, ausgehend aus 0,105 mol des Malonats (9) und 30,4 g (0,105 mol) des Hydrazins (15), erhält man 29,7 g der Verbindung (16) als Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 287 °C.

Beispiel

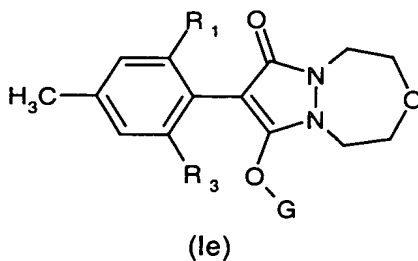
H12:



Analog zum Herstellungsbeispiel H9, ausgehend aus 1,1 g (3,2 mmol) (16), erhält man 0,83 g des Pivaloylesters (17) als Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 141-143 °C.

Ist für den Substituenten G eine Formel dargestellt, so ist die linke Seite dieser Formel der Verknüpfungspunkt mit dem Sauerstoffatom des Heterocyclus. Die übrigen endständigen Valenzen stellen Methylgruppen dar.



Tabelle 1: Verbindungen der Formel 1e:


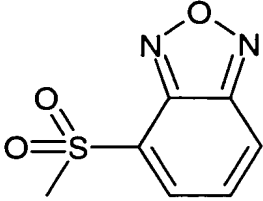
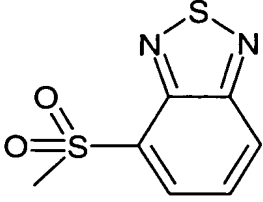


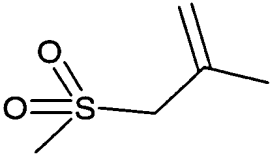
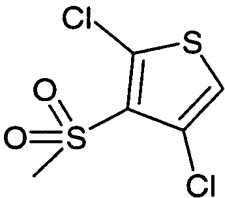
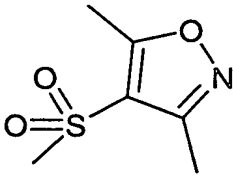
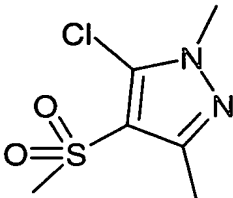
| Verb. Nr. | R ₁ | R ₃ | G | Phys.Daten |
|-----------|-----------------|------------------|--------------------------------------|------------|
| 1.001 | CH ₃ | OCH ₃ | H | |
| 1.002 | CH ₃ | OCH ₃ | C(O)C(CH ₃) ₃ | |
| 1.003 | CH ₃ | OCH ₃ | C(O)OCH ₂ CH ₃ | |

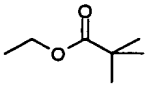
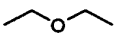
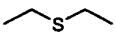

| Verb.
Nr. | R ₁ | R ₃ | G | Phys.Daten |
|------------------|---|---|--------------------------------------|--------------------|
| 1.004 | CH ₂ CH ₃ | CH ₃ | H | Smp. 182-
185°C |
| 1.005 | CH ₂ CH ₃ | CH ₃ | C(O)C(CH ₃) ₃ | Smp. 110-
113°C |
| 1.006 | CH ₂ CH ₃ | CH ₃ | C(O)OCH ₂ CH ₃ | |
| 1.007 | CH₂CH₃ | CH₂CH₃ | H | Smp. 189-
191°C |
| 1.008 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | C(O)C(CH ₃) ₃ | Smp. 122-
124°C |
| 1.009 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | C(O)OCH ₂ CH ₃ | Smp. 114-
116°C |
| 1.010 | CH=CH ₂ | CH ₃ | H | Smp. 165-
170°C |
| 1.011 | CH=CH ₂ | CH ₃ | C(O)C(CH ₃) ₃ | Smp. 111-
113°C |
| 1.012 | CH=CH ₂ | CH ₂ CH ₃ | H | |
| 1.013 | CH=CH ₂ | CH=CH ₂ | H | |
| 1.014 | CH=CH ₂ | CH=CH ₂ | C(O)C(CH ₃) ₃ | |
| 1.015 | C≡CH | CH ₃ | H | Smp. 179-
184°C |
| 1.016 | C≡CH | CH ₃ | C(O)C(CH ₃) ₃ | Smp. 109-
111°C |
| 1.017 | C≡CH | CH ₃ | C(O)OCH ₂ CH ₃ | |
| 1.018 | C≡CH | CH ₂ CH ₃ | H | Smp. 189-
193°C |
| 1.019 | C≡CH | CH ₂ CH ₃ | C(O)C(CH ₃) ₃ | |
| 1.020 | C≡CH | CH ₂ CH ₃ | C(O)OCH ₂ CH ₃ | |
| 1.021 | C≡CH | C≡CH | H | Smp. 300°C |
| 1.022 | C≡CH | C≡CH | C(O)C(CH ₃) ₃ | Smp. 183-
185°C |
| 1.023 | C≡CH | C≡CH | C(O)OCH ₂ CH ₃ | |



| Verb.
Nr. | R ₁ | R ₃ | G | Phys.Daten |
|--------------|---|-------------------------------------|---|--------------------|
| 1.024 | $\text{C}\equiv\text{CH}$ | $\text{CH}=\text{CH}_2$ | H | |
| 1.025 | $\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ | CH_3 | H | Smp. 179-
181°C |
| 1.026 | $\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ | CH_3 | $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | Smp. 128-
129°C |
| 1.027 | $\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ | CH_3 | $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ | |
| 1.028 | $\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ | CH_2CH_3 | H | |
| 1.029 | $\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ | CH_2CH_3 | $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | |
| 1.030 | $\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ | $\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ | H | |
| 1.031 | $\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ | $\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ | $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | |
| 1.032 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | CH_3 | H | Smp. 136-
138°C |
| 1.033 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | CH_3 | $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | Smp. 65-
67°C |
| 1.034 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | CH_3 | $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ | |
| 1.035 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | CH_2CH_3 | H | |
| 1.036 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | H | |
| 1.037 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | |
| 1.038 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ | |
| 1.039 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | $\text{C}\equiv\text{CH}$ | H | |
| 1.040 | $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | CH_3 | H | Smp. 214-
216°C |
| 1.041 | $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | CH_3 | $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | Smp. 148-
151°C |
| 1.042 | $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | CH_2CH_3 | H | |
| 1.043 | $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $\text{C}\equiv\text{CH}$ | H | |
| 1.044 |  | CH_3 | H | |
| 1.045 |  | CH_2CH_3 | H | |

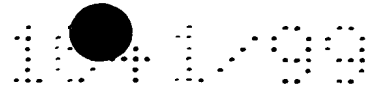
| Verb.
Nr. | R ₁ | R ₃ | G | Phys.Daten |
|--------------|---|---------------------------------|--|------------|
| 1.046 |  | C≡CH | H | |
| 1.047 | CH ₂ CH=CH ₂ | CH ₃ | H | |
| 1.048 | CH ₂ CH=CH ₂ | CH ₂ CH ₃ | H | |
| 1.049 | CH ₂ CH=CH ₂ | C≡CH | H | |
| 1.050 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ C
H ₃ | CH ₃ | H | |
| 1.051 | CH ₃ O- | CH ₂ CH ₃ | H | |
| 1.052 | CH ₃ O- | CH ₂ CH ₃ | C(O)C(CH ₃) ₃ | |
| 1.055 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH(CH ₃) ₂ | |
| 1.054 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH ₃ | Kristallin |
| 1.055 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH(CH ₃) ₂ | |
| 1.056 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CF ₃ | |
| 1.057 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH ₂ CH ₃ | |
| 1.058 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | Wachs |
| 1.059 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH ₂ CH ₂ Cl | |
| 1.060 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH=CH ₂ | Wachs |
| 1.061 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH ₂ CH ₂ Br | |
| 1.062 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ |  | F.:204-205 |
| 1.063 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ |  | F.:203-204 |
| 1.064 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ -benzyl | F.:157-158 |

| Verb.
Nr. | R ₁ | R ₃ | G | Phys.Daten |
|--------------|--------------------------------------|---------------------------------|--|--------------|
| 1.065 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ |  | Wachs |
| 1.066 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl | Wachs |
| 1.067 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ |  | F.: 126 |
| 1.068 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ |  | F.: 146 |
| 1.069 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ |  | F.: 82-85 |
| 1.070 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH ₂ CH=CH ₂ | |
| 1.071 | C≡CH | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH ₃ | |
| 1.072 | C≡CH | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH(CH ₃) ₂ | |
| 1.073 | C≡CH | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH ₂ CH ₂ Cl | |
| 1.074 | C≡CH | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CF ₃ | |
| 1.075 | C≡CH | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH=CH ₂ | |
| 1.076 | C≡CH | OCH ₃ | -H | Smp. 202-204 |
| 1.077 | C≡CH | OCH ₃ | C(O)C(CH ₃) ₃ | Smp. 204-206 |
| 1.078 | C≡CSi(CH ₃) ₃ | OCH ₃ | C(O)C(CH ₃) ₃ | Smp. 169- |

| Verb.
Nr. | R ₁ | R ₃ | G | Phys.Daten |
|--------------|---|---------------------------------|---|--------------------|
| | | | | 171 |
| 1.079 | $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ | OCH_3 | -H | Smp. 173-
174 |
| 1.080 | Br | OCH_3 | -H | Smp. 217-
219 |
| 1.081 | Br | OCH_3 | $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | Smp. 173-
175 |
| 1.082 | CH_2CH_3 | CH_2CH_3 | $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2$
CH_2CH_3 | Smp. 122-
124°C |
| 1.083 | CH_2CH_3 | CH_2CH_3 | $\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ | Smp. 82-84 |
| 1.084 | CH_2CH_3 | $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ | $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2$
CH_2CH_3 | Smp. 138-
139°C |
| 1.085 | CH_2CH_3 | $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ |  | |
| 1.086 | CH_2CH_3 | $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ |  | |
| 1.087 | CH_2CH_3 | $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ |  | |
| 1.088 | CH_2CH_3 | $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ |  | |

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum selektiven Bekämpfen von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen, welches darin besteht, daß man die Nutzpflanzen, deren Samen oder Stecklinge oder deren Anbaufläche a) mit einer herbizid wirksamen Menge eines Herbizids der Formel I,

b) einer herbizid-synergistisch wirksamen Menge mindestens eines Herbizids ausgewählt aus den Klassen der Phenoxy-phenoxypropionsäuren, Hydroxylamine, Sulfonylharnstoffe, Imidazolinone, Pyrimidine, Triazine, Harnstoffe, PPO, Chloracetanilide, Phenoxyessigsäuren, Triazinone, Dinitroaniline, Azinone, Carbamate, Oxyacetamide, Thiolcarbamate, Azoloharnstoffe, Benzoesäuren, Anilide, Nitrile, Trione und Sulfonamide, sowie die Herbizide Amitrol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Chlopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Flurochloridone,



Indanofane, Isoxaben, Oxaziclomefone, Pyridate, Pyridafol, Quinchlorac, Quinmerac, Tridiphane, Flamprop und Glufosinate; und gegebenenfalls

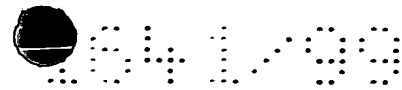
- c) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge eines Safeners ausgewählt aus Cloquintocet, einem Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation des Cloquintocets, oder Cloquintocet-mexyl, Mefenpyr, ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation des Mefenpyrs oder Mefenpyr-diethyl; und/oder
- d) einem Additiv enthaltend ein Öl pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, ein Mineralöl, deren Alkylester oder Mischungen dieser Öle und Ölderivate, behandelt.

Als Kulturpflanzen, welche durch die Safener Cloquintocet, einem Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation des Cloquintocets, oder Cloquintocet-mexyl, Mefenpyr, ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation des Mefenpyrs oder Mefenpyr-diethyl gegen die schädigende Wirkung der oben erwähnten Herbizide geschützt werden können, kommen insbesondere Getreide, Baumwolle, Soja, Zuckerrüben, Zuckerrohr, Plantagen, Raps, Mais und Reis, ganz besonders in Mais und Getreide in Betracht. Unter Kulturen sind auch solche zu verstehen, die durch konventionelle züchterische oder gentechnologische Methoden gegen Herbizide bzw. Herbizidklassen tolerant gemacht worden sind.

Bei den zu bekämpfenden Unkräutern kann es sich sowohl um dikotyle, vorzugsweise aber um monokotyle Unkräuter handeln, wie zum Beispiel die monokotylen Unkräuter Avena, Agrostis, Phalaris, Lolium, Bromus, Alopecurus, Setaria, Digitaria Brachiaria, Echinochloa, Panicum, Sorghum hal./bic., Rottboellia, Cyperus, Brachiaria, Echinochloa, Scirpus, Monochoria, und Sagittaria und die dikotylen Unkräuter Sinapis, Chenopodium, Stellaria, Galium, Viola, Veronica, Matricaria, Papaver, Solanum Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Ipomoea und Chrysanthemum.

Als Anbauflächen gelten die bereits mit den Kulturpflanzen bewachsenen oder mit dem Saatgut dieser Kulturpflanzen beschickten Bodenareale wie auch die zur Bebauung mit diesen Kulturpflanzen bestimmten Böden.

Ein erfindungsgemäßer Safener kann je nach Anwendungszweck zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung des Samens oder der Stecklinge) eingesetzt oder vor oder nach der Saat in den Boden gegeben werden. Er kann aber auch für sich allein oder



zusammen mit dem Herbizid und dem Öladitiv nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Die Behandlung der Pflanzen oder des Saatgutes mit dem Safener kann daher grundsätzlich unabhängig vom Zeitpunkt der Applikation des Herbizids erfolgen. Die Behandlung der Pflanze kann man jedoch auch durch gleichzeitige Applikation von Herbizid, Öladitiv und Safener (z.B. als Tankmischung) vornehmen. Die zu applizierende Aufwandmenge Safener zu Herbizid richtet sich weitgehend nach der Anwendungsart. Bei einer Feldbehandlung, welche entweder unter Verwendung einer Tankmischung mit einer Kombination von Safener und Herbizid oder durch getrennte Applikation von Safener und Herbizid erfolgt, liegt in der Regel ein Verhältnis von Herbiziden zu Safener von 100:1 bis 1:10, bevorzugt 20:1 bis 1:1, vor. In der Regel werden bei der Feldbehandlung 0,001 bis 1,0 kg Safener/ha, vorzugsweise 0,001 bis 0,25 kg Safener/ha, appliziert.

Die Aufwandmengen an Herbizid liegt in der Regel zwischen 0,001 bis 2 kg/ha, vorzugsweise jedoch zwischen 0,005 bis 1 kg/ha.

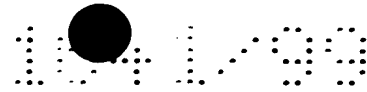
In dem erfindungsgemäßen Mittel ist die Verbindung der Formel I gegenüber dem zweiten Herbizid in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 100 bis 1000 :1 vorhanden.

In dem erfindungsgemäßen Mittel betragen die Aufwandmengen an Öladitiv in der Regel zwischen 0,01 und 2 % in Bezug auf die Spritzbrühe. Beispielsweise kann das Öladitiv nach Herstellung der Spritzbrühe in der gewünschten Konzentration in den Sprühtank gegeben werden.

Bevorzugte Öladitive enthalten ein Öl pflanzlichen Ursprungs wie beispielsweise Rapsöl oder Sonnenblumenöl, Alkylester von Ölen pflanzlichen Ursprungs wie beispielsweise die Methylsterivate, oder Mineralöle.

Besonders bevorzugte Öladitive enthalten Alkylester von höheren Fettsäuren (C_8 - C_{22}), insbesondere die Methylsterivate von C_{12} - C_{18} Fettsäuren, beispielsweise die Methylster der Laurinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure. Diese Ester sind bekannt als Methylaurat (CAS-111-82-0), Methylpalmitat (CAS-112-39-0) und Methyloleat (CAS-112-62-9).

Das Ausbringen und die Wirkung der Öladitive kann durch deren Kombination mit oberflächenaktiven Substanzen wie nichtionische-, anionische oder kationische Tenside



verbessert werden. Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind in der WO 97/34485 auf den Seiten 7 und 8 aufgezählt.

Bevorzugte oberflächenaktive Substanzen sind anionische Tenside vom Typ der Dodecylbenzylsulfonate, insbesondere die Calciumsalze davon sowie nichtionische Tenside vom Typ der Fettalkoholethoxylate. Insbesondere bevorzugt sind ethoxylierte C_{12} - C_{22} -Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad zwischen 5 und 40. Beispiele für kommerziell erhältliche, bevorzugte Tenside sind die Genapol Typen (Clariant AG, Muttenz, Schweiz). Die Konzentration der oberflächenaktiven Substanzen in Bezug auf das gesamte Additiv beträgt im allgemeinen zwischen 1 und 30 Gew.%.

Beispiele für Öladditive, die aus Mischungen von Ölen bzw. Mineralölen oder deren Derivaten mit Tensiden bestehen, sind Edenor ME SU®, Emery 2231® (Henkel Tochtergesellschaft Cognis GMBH, DE), Turbocharge® (Zeneca Agro, Stoney Creek, Ontario, CA) oder, besonders bevorzugt, Actipron® (BP Oil UK Limited, GB).

Ferner kann die Zugabe eines organischen Lösungsmittels zu dem Öladditiv/Tensidgemisch eine weitere Steigerung der Wirkung bewirken. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Solvesso® (ESSO) oder Aromatic Solvent® (Exxon Corporation) Typen. Die Konzentration derartiger Lösungsmittel kann von 10 bis 80 Gew.% des Gesamtgewichtes betragen.

Derartige Öladditive, die beispielsweise auch in US-A-4,834,908 beschrieben sind, sind für das erfindungsgemäße Mittel besonders bevorzugt. Ein ganz besonders bevorzugtes Öladditiv ist unter dem Namen MERGE® bekannt, kann von der BASF Corporation bezogen werden und ist beispielsweise in US-A-4,834,908 in col. 5, als Example COC-1 im wesentlichen beschrieben. Ein weiteres erfindungsgemäß bevorzugtes Öladditiv ist SCORE® (Novartis Crop Protection Canada.)

Die erfindungsgemäßen Mittel sind für alle in der Landwirtschaft üblichen Applikationsmethoden wie z.B. preemergente Applikation, postemergente Applikation und Saatbeizung geeignet.

Bei der Samenbeizung werden im allgemeinen 0,001 bis 10 g Safener/kg Samen, vorzugsweise 0,05 bis 6 g Safener/kg Samen, appliziert. Wird der Safener in flüssiger Form kurz vor der Aussaat unter Samenquellung appliziert, so werden zweckmäßigerweise Safenerlösungen verwendet, welche den Wirkstoff in einer Konzentration von 1 bis 10000, vorzugsweise von 10 bis 1000 ppm, enthalten.

Zur Applikation werden die erfindungsgemäßen Safener oder Kombinationen von diesen Safenern mit den Herbiziden bzw. den Öladditiven zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln zu Formulierungen verarbeitet, z.B. zu Emulsionskonzentraten, streichfähigen Pasten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten oder Mikroapseln.

Solche Formulierungen sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 9 bis 13 beschrieben. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit flüssigen oder festen Formulierungshilfsmitteln wie z.B. Lösungsmitteln oder festen Trägerstoffen. Ferner können zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) bei der Herstellung der Formulierungen verwendet werden. Für diesen Zweck geeignete Lösungsmittel und feste Trägerstoffe sind z.B. in der WO 97/34485 auf der Seite 6 angegeben.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside und Tensidgemische mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 7 und 8 aufgezählt. Ferner sind auch die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside, die u.a. in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1981 und M. und J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81 beschrieben sind, zur Herstellung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel geeignet.

Die herbiziden Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-% Wirkstoffgemisch aus der Verbindung der Formel I, dem zweiten

synergistisch wirksamen Herbizid und gegebenenfalls den erfindungsgemäßen Safenern, 0 bis 2 Gew.% des erfindungsgemäßen Öladditivs, 1 bis 99,9 Gew.% eines festen oder flüssigen Formulierungshilfstoffes und 0 bis 25 Gew.%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.% eines Tensides. Während als Handelsware üblicherweise konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren z.B. gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle (epoxydiertes Kokosnußöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe enthalten. Für die Verwendung von erfindungsgemäßen Safenern oder sie enthaltender Mittel zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von Herbiziden kommen verschiedene Methoden und Techniken in Betracht, wie beispielsweise die folgenden:

i) Samenbeizung

- a) Beizung der Samen mit einem als Spritzpulver formulierten Wirkstoff der erfindungsgemäßen Safener durch Schütteln in einem Gefäß bis zur gleichmäßigen Verteilung auf der Samenoberfläche (Trockenbeizung). Man verwendet dabei etwa 1 bis 500 g Wirkstoff der erfindungsgemäßen Safener (4 g bis 2 kg Spritzpulver) pro 100 kg Saatgut.
- b) Beizung der Samen mit einem Emulsionskonzentrat der erfindungsgemäßen Safener nach der Methode a) (Naßbeizung).
- c) Beizung durch Tauchen des Saatguts in eine Brühe mit 100-1000 ppm erfindungsgemäßer Safener während 1 bis 72 Stunden und gegebenenfalls nachfolgendes Trocknen der Samen (Tauchbeizung).

Die Beizung des Saatguts oder die Behandlung des angekeimten Sämlings sind naturgemäß die bevorzugten Methoden der Applikation, weil die Wirkstoffbehandlung vollständig auf die Zielkultur gerichtet ist. Man verwendet in der Regel 1 bis 1000 g Antidot, vorzugsweise 5 bis 250 g Antidot, pro 100 kg Saatgut, wobei man je nach Methodik, die auch den Zusatz anderer Wirkstoffe oder Mikronährstoffe ermöglicht, von den angegebenen Grenzkonzentrationen nach oben oder unten abweichen kann (Wiederholungsbeize).

ii) Applikation als Tankmischung

Eine flüssige Aufarbeitung eines Gemisches von Antidot und Herbizid (gegenseitiges Mengenverhältnis zwischen 20:1 und 1:100) wird verwendet, wobei die Aufwandmenge an Herbizid 0,005 bis 5,0 kg pro Hektar beträgt. Das Öladditiv kann in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew. % in die Tankmischung gegeben werden. Solche Tankmischungen werden vor oder nach der Aussaat appliziert.

iii) Applikation in der Saattfurche

Der Safener wird als Emulsionskonzentrat, Spritzpulver oder als Granulat in die offene besäte Saattfurche eingebracht. Nach dem Decken der Saattfurche wird in üblicher Weise das Herbizid gegebenenfalls in Kombination mit dem Öladditiv im Voraufverfahren appliziert.

iv) Kontrollierte Wirkstoffabgabe

Der Safener wird in Lösung auf mineralische Granulatträger oder polymerisierte Granulate (Harnstoff/Formaldehyd) aufgezogen und getrocknet. Gegebenenfalls kann ein Überzug aufgebracht werden (Umhüllungsgranulate), der es erlaubt, den Wirkstoff über einen bestimmten Zeitraum dosiert abzugeben.

Insbesondere setzen sich bevorzugte Formulierungen folgendermaßen zusammen:
(% = Gewichtsprozent; aktives Wirkstoffgemisch bezeichnet die Mischung aus Verbindung der Formel I mit dem synergistisch-wirksamen zweiten Herbizid und gegebenenfalls mit den erfindungsgemäßen Safenern und/oder Öladditiven)

Emulgierbare Konzentrate:

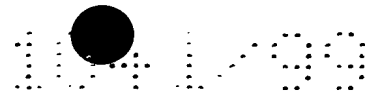
| | |
|----------------------------|--------------------------------------|
| Aktives Wirkstoffgemisch: | 1 bis 90 %, vorzugsweise 5 bis 20 % |
| oberflächenaktives Mittel: | 1 bis 30 %, vorzugsweise 10 bis 20 % |
| flüssiges Trägermittel: | 5 bis 94 %, vorzugsweise 70 bis 85 % |

Stäube:

| | |
|---------------------------|---|
| Aktives Wirkstoffgemisch: | 0,1 bis 10 %, vorzugsweise 0,1 bis 5 % |
| festes Trägermittel: | 99,9 bis 90 %, vorzugsweise 99,9 bis 99 % |

Suspensions-Konzentrate:

| | |
|----------------------------|---------------------------------------|
| Aktives Wirkstoffgemisch: | 5 bis 75 %, vorzugsweise 10 bis 50 % |
| Wasser: | 94 bis 24 %, vorzugsweise 88 bis 30 % |
| oberflächenaktives Mittel: | 1 bis 40 %, vorzugsweise 2 bis 30 % |

**Benetzbare Pulver:**

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,5 bis 90 %, vorzugsweise 1 bis 80 %
 oberflächenaktives Mittel: 0,5 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 15 %
 festes Trägermaterial: 5 bis 95 %, vorzugsweise 15 bis 90 %

Granulate:

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,1 bis 30 %, vorzugsweise 0,1 bis 15 %
 festes Trägermittel: 99,5 bis 70 %, vorzugsweise 97 bis 85 %

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie zu beschränken.

Formulierungsbeispiele für Mischungen aus Herbiziden und gegebenenfalls Safener und Öladitiv (% = Gewichtsprozent)

| <u>F1. Emulsionskonzentrate</u> | a) | b) | c) | d) |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Wirkstoffgemisch | 5 % | 10 % | 25 % | 50 % |
| Ca-Dodecylbenzolsulfonat | 6 % | 8 % | 6 % | 8 % |
| Ricinusöl-polyglykoether
(36 Mol EO) | 4 % | - | 4 % | 4 % |
| Octylphenol-polyglykoether
(7-8 Mol EO) | - | 4 % | - | 2 % |
| Cyclohexanon | - | - | 10 % | 20 % |
| Arom. Kohlenwasserstoff-
gemisch C ₉ -C ₁₂ | 85 % | 78 % | 55 % | 16 % |

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnung mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

| <u>F2. Lösungen</u> | a) | b) | c) | d) |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Wirkstoffgemisch | 5 % | 10 % | 50 % | 90 % |
| 1-Methoxy-3-(3-methoxy-
propoxy)-propan | - | 20 % | 20 % | - |
| Polyethylenglykol MG 400 | 20 % | 10 % | - | - |
| N-Methyl-2-pyrrolidon | - | - | 30 % | 10 % |
| Arom. Kohlenwasserstoff-
gemisch C ₉ -C ₁₂ | 75 % | 60 % | - | - |

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

| <u>F3. Spritzpulver</u> | a) | b) | c) | d) |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|

| | | | | |
|----------------------------------|------|------|------|------|
| Wirkstoffgemisch | 5 % | 25 % | 50 % | 80 % |
| Na-Ligninsulfonat | 4 % | - | 3 % | - |
| Na-Laurylsulfat | 2 % | 3 % | - | 4 % |
| Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat | - | 6 % | 5 % | 6 % |
| Octylphenol-polyglykoether | - | 1 % | 2 % | - |
| (7-8 Mol EO) | | | | |
| Hochdisperse Kieselsäure | 1 % | 3 % | 5 % | 10 % |
| Kaolin | 88 % | 62 % | 35 % | - |

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

| | | | |
|---------------------------------|--------|------|------|
| <u>F4. Umhüllungs-Granulate</u> | a) | b) | c) |
| Wirkstoffgemisch | 0.1 % | 5 % | 15 % |
| Hochdisperse Kieselsäure | 0.9 % | 2 % | 2 % |
| Anorg. Trägermaterial | 99.0 % | 93 % | 83 % |

(Φ 0.1 - 1 mm)

wie z.B. CaCO_3 oder SiO_2

Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abgedampft.

| | | | |
|---------------------------------|--------|------|------|
| <u>F5. Umhüllungs-Granulate</u> | a) | b) | c) |
| Wirkstoffgemisch | 0.1 % | 5 % | 15 % |
| Polyethylenglykol MG 200 | 1.0 % | 2 % | 3 % |
| Hochdisperse Kieselsäure | 0.9 % | 1 % | 2 % |
| Anorg. Trägermaterial | 98.0 % | 92 % | 80 % |

(Φ 0.1 - 1 mm)

wie z.B. CaCO_3 oder SiO_2

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Trägermaterial gleichmäßig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

| | | | | |
|-------------------------------|--------|------|------|------|
| <u>F6. Extruder-Granulate</u> | a) | b) | c) | d) |
| Wirkstoffgemisch | 0.1 % | 3 % | 5 % | 15 % |
| Na-Ligninsulfonat | 1.5 % | 2 % | 3 % | 4 % |
| Carboxymethylcellulose | 1.4 % | 2 % | 2 % | 2 % |
| Kaolin | 97.0 % | 93 % | 90 % | 79 % |

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschließend im Luftstrom getrocknet.

| <u>F7. Stäubemittel</u> | a) | b) | c) |
|-------------------------|--------|------|------|
| Wirkstoffgemisch | 0.1 % | 1 % | 5 % |
| Talkum | 39.9 % | 49 % | 35 % |
| Kaolin | 60.0 % | 50 % | 60 % |

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit den Trägerstoffen vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

| <u>F8. Suspensions-Konzentrate</u> | a) | b) | c) | d) |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Wirkstoffgemisch | 3 % | 10 % | 25 % | 50 % |
| Ethylenglykol | 5 % | 5 % | 5 % | 5 % |
| Nonylphenol-polyglykoether
(15 Mol EO) | - | 1 % | 2 % | - |
| Na-Ligninsulfonat | 3 % | 3 % | 4 % | 5 % |
| Carboxymethylcellulose | 1 % | 1 % | 1 % | 1 % |
| 37%ige wäßrige Formaldehyd-
Lösung | 0.2 % | 0.2 % | 0.2 % | 0.2 % |
| Silikonöl-Emulsion | 0.8 % | 0.8 % | 0.8 % | 0.8 % |
| Wasser | 87 % | 79 % | 62 % | 38 % |

Der feingemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

Es ist oft praktischer, die Herbizide (gegebenenfalls in Kombination mit dem Öladditiv) und den Safener einzeln zu formulieren und sie dann kurz vor dem Ausbringen im Applikator im gewünschten Mischungsverhältnis als "Tankmischung" im Wasser zusammenzubringen. Die Herbizide und der Safener können auch einzeln formuliert werden und kurz vor dem Ausbringen im Applikator im gewünschten Mischungsverhältnis als "Tankmischung" im Wasser zusammengebracht werden um anschließend das Öladditiv zuzusetzen.

Die herbizid-selektive Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel wird in den folgenden Beispielen veranschaulicht.

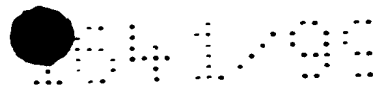
Biologische Beispiele

Beispiel B1: Post-emergenter Versuch:

Die Versuchspflanzen werden unter Gewächshausbedingungen in Töpfen bis zu einem Postapplikationsstadium angezogen. Als Kultursubstrat wird eine Standarderde verwendet. In einem Nachauflausstadium werden die Herbizide sowohl allein als auch in Mischung mit Safenern und/oder Öladditiven auf die Testpflanzen oder auf mit Safenern samengebeizte Kulturpflanzen appliziert. Die Applikation erfolgt als Emulsion (hergestellt aus einem Emulsionskonzentrat (Beispiel F1, c) der Prüfsubstanzen. Die Aufwandmengen richten sich nach den unter Feld- oder Gewächshausbedingungen ermittelten optimalen Dosierungen. Die Auswertung der Versuche erfolgt nach 2 bis 4 Wochen (100% Wirkung = völlig abgestorben; 0% Wirkung = keine phytotoxische Wirkung). Als Öladditiv wird ACTIPRON® in einer Konzentration von 0,5 Gew. % der Spritzbrühe verwendet.

| Wirkstoffmischung | Konzentration in g/ha | phytotoxische Wirkung
auf Alopecurus in % |
|---|-----------------------|--|
| Clodinafop-propargyl +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 40 + 10 | 40 |
| Verb. Nr. 1.007 +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 15 + 3,75 | 0 |
| Verb. Nr. 1.007 +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 30 + 7,5 | 0 |
| Verb. Nr. 1.007 +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 45 + 11,25 | 0 |
| Verb. Nr. 1.007 +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 60 + 15 | 0 |
| Verb. Nr. 1.007 +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 125 + 31,25 | 40 |
| Verb. Nr. 1.007 + | 15 + 15 + 3,75 | 92 |

| Wirkstoffmischung | Konzentration in g/ha | phytotoxische Wirkung
auf Alopecurus in % |
|--|-----------------------|--|
| Clodinafop-propargyl +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | | |
| Verb. Nr. 1.007 +
Clodinafop-propargyl +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 15 + 20 + 5 | 96 |
| Verb. Nr. 1.007 +
Clodinafop-propargyl +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 30 + 15 + 7,5 | 94 |
| Verb. Nr. 1.007 +
Clodinafop-propargyl +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 30 + 20 + 7,5 | 96 |
| Verb. Nr. 1.007 +
Clodinafop-propargyl +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 45 + 15 + 11,25 | 92 |
| Verb. Nr. 1.007 +
Clodinafop-propargyl +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 45 + 20 + 11,25 | 96 |
| Verb. Nr. 1.007 +
Clodinafop-propargyl +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 60 + 15 + 15 | 98 |
| Verb. Nr. 1.007 +
Clodinafop-propargyl +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 60 + 20 + 15 | 99 |



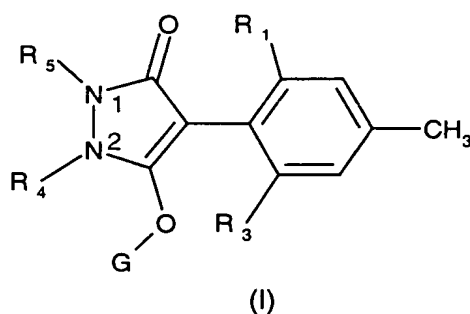
Die Versuche zeigen, daß der Herbizid-Mischungspartner Clodinafop-propargyl in Verbindung mit dem Safener Cloquintocet-mexyl und dem Öladditiv ACTIPRON® auf Alopecurus bei der Gesamtaufwandmenge von Herbizid/Safener von 40 g/ha nur eine herbizide Wirkung von 40 % erzielt. Die Verbindung der Formel I (Nr. 1.007) zeigt in Kombination mit dem Safener Cloquintocet-mexyl und dem Öladditiv ACTIPRON® auf Alopecurus bei 4 getesteten Aufwandmengen keinerlei herbizide Wirkung und bei der größten Aufwandmenge (125 + 31, 25 g/ha) nur eine 40 % herbizide Wirkung.

Überraschenderweise ist die erfindungsgemäße Kombination von Herbizid der Formel I (Nr. 1.007) mit Clodinafop-propargyl, dem Safener Cloquintocet-mexyl und dem Öladditiv ACTIPRON® jedoch in der Lage, Alopecurus bei allen getesteten Aufwandmengen fast vollständig zu vernichten (92 bis 99% Wirkung).

Eine ähnliche Wirkung wird beobachtet, wenn statt ACTIPRON® das Öladditiv MERGE® verwendet wird.

Patentansprüche:

1. Selektiv-herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus
- a) einer herbizid-wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I



worin

R₁ und R₃ unabhängig voneinander Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, durch Halogen substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkoxyalkyl, C₂-C₆-Alkylthioalkyl, Hydroxy, Mercapto, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkynyloxy, Carbonyl, Carboxyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Amino, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino bedeuten;

R₄ und R₅ zusammen eine Gruppe

- C-R₆(R₇)-O-C-R₈(R₉)-C-R₁₀(R₁₁)-C-R₁₂(R₁₃)- (Z₁),
 -C-R₁₄(R₁₅)-C-R₁₆(R₁₇)-O-C-R₁₈(R₁₉)-C-R₂₀(R₂₁)- (Z₂), oder
 -C-R₂₂(R₂₃)-C-R₂₄(R₂₅)-C-R₂₆(R₂₇)-O-C-R₂₈(R₂₉)-; (Z₃) bedeuten;

worin R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆, R₂₇, R₂₈ und R₂₉ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl stehen, wobei an die Kohlenstoffatome der Gruppen Z₁, Z₂ oder Z₃ ein Alkylring, welcher zusammen mit den Kohlenstoffatomen der Gruppen Z₁, Z₂ oder Z₃ 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthält und durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, entweder anelliert oder spiroverknüpft sein kann, oder dieser Alkylring mindestens ein Ringatom der Gruppen Z₁, Z₂ oder Z₃ überbrückt;

G Wasserstoff, -C(X₁)-R₃₀, -C(X₂)-X₃-R₃₁, -C(X₄)-N(R₃₂)-R₃₃, -SO₂-R₃₄, ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation oder -P(X₅)(R₃₅)-R₃₆ oder -CH₂-X₆-R₃₇ bedeutet;

X₁, X₂, X₃, X₄, X₅ und X₆ unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel bedeuten;

R₃₀, R₃₁, R₃₂ und R₃₃ unabhängig voneinander Wasserstoff,

C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Cyanoalkyl, C₁-C₁₀-Nitroalkyl, C₁-C₁₀-Aminoalkyl, C₁-C₅-Alkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇-Cyclalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₁₀-Alkoxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkenyloxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkinyloxy-alkyl, C₂-C₁₀-Alkylthio-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfoxyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Alkylideneamino-oxy-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Amino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkylcarbonyl-(C₁-C₅-alkyl)-aminoalkyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl-C₁-C₅-alkyl, Phenyl-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, Phenoxy-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Heteroaryl oder Heteroaryl-amino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Heteroaryl-amino, Diheteroaryl-amino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diheteroaryl-amino, Phenyl-amino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl-amino, Diphenyl-amino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diphenyl-amino, C₃-C₇-Cycloalkyl-amino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl-amino, Di-C₃-C₇-cycloalkyl-amino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Di-C₃-C₇-cycloalkyl-amino, C₃-C₇-Cycloalkoxy oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes C₃-C₇-Cycloalkoxy bedeuten;

R₃₄, R₃₅ und R₃₆ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Cyanoalkyl, C₁-C₁₀-Nitroalkyl, C₁-C₁₀-Aminoalkyl, C₁-C₅-Alkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇-Cyclalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₁₀-Alkoxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkenyloxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkinyloxy-alkyl, C₂-C₁₀-Alkylthio-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfoxyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Alkylideneamino-oxy-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Amino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkylcarbonyl-(C₁-C₅-alkyl)-aminoalkyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl-C₁-C₅-alkyl, Phenyl-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, Phenoxy-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-



C₈-Cycloalkyl, Phenyl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Heteroaryl oder Heteroarylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Heteroarylamino, Diheteroarylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diheteroarylamino, Phenylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenylamino, Diphenylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diphenylamino, C₃-C₇-Cycloalkylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes C₃-C₇-Cycloalkylamino, Di-C₃-C₇-cycloalkylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Di-C₃-C₇-cycloalkylamino, C₃-C₇-Cycloalkoxy, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes C₃-C₇-Cycloalkoxy, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Halogenalkoxy, C₁-C₅-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino sowie Benzyloxy oder Phenoxy, wobei die Benzyl- und Phenylgruppen ihrerseits durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano, Formyl, Acetyl, Propionyl, Carboxyl, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, oder Nitro substituiert sein können, bedeuten; und

R₃₇ C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Cyanoalkyl, C₁-C₁₀-Nitroalkyl, C₁-C₁₀-Aminoalkyl, C₁-C₅-Alkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇-Cyclalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₁₀-Alkoxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkenyloxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkinyloxy-alkyl, C₂-C₁₀-Alkylthio-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfoxyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Alkylideneamino-oxy-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Amino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkylcarbonyl-(C₁-C₅-alkyl)-aminoalkyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl-C₁-C₅-alkyl, Phenyl-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, Phenoxy-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Heteroaryl, oder Heteroarylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Heteroarylamino, Diheteroarylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes

Diheteroarylamino, Phenylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenylamino, Diphenylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diphenylamino, C₃-C₇-Cycloalkylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes C₃-C₇-Cycloalkylamino, Di-C₃-C₇-cycloalkylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Di-C₃-C₇-cycloalkylamino, C₃-C₇-Cycloalkoxy, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes C₃-C₇-Cycloalkoxy oder C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl bedeutet; sowie Salze und Diastereomere der Verbindungen der Formel I, mit der Maßgabe, daß R₁ und R₃ nicht gleichzeitig für Methyl stehen; und

b) einer herbizid-synergistisch wirksamen Menge mindestens eines Herbizids ausgewählt aus den Klassen der Phenoxy-phenoxypropionsäuren, Hydroxylamine, Sulfonylharnstoffe, Imidazolinone, Pyrimidine, Triazine, Harnstoffe, PPO, Chloracetanilide, Phenoxyessigsäuren, Triazinone, Dinitroaniline, Azinone, Carbamate, Oxyacetamide, Thiolcarbamate, Azoloharnstoffe, Benzoessäuren, Anilide, Nitrile, Trione und Sulfonamide, sowie aus den Herbiziden Amitrol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Chlopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Flurochloridone, Indanofane, Isoxaben, Oxaziclomefone, Pyridate, Pyridafol, Quinchlorac, Quinmerac, Tridiphane und Flamprop enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine herbizid-antagonistisch wirksamen Menge eines Safeners ausgewählt aus Cloquintocet, einem Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation des Cloquintocets, oder Cloquintocet-mexyl, Mefenpyr, ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation des Mefenpyrs oder Mefenpyr-diethyl enthält.

3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Additiv enthaltend ein Öl pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, ein Mineralöl, deren Alkylester oder Mischungen dieser Öle und Ölderivate, enthält.

4. Verfahren zum selektiven Bekämpfen von Unkräutern und Gräsern in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nutzpflanzen, deren Samen oder Stecklinge oder deren Anbaufläche mit einem Mittel gemäß Anspruch 1 behandelt.

5. Verfahren zum selektiven Bekämpfen von Unkräutern und Gräsern in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nutzpflanzen, deren Samen oder Stecklinge oder deren Anbaufläche mit einem Mittel gemäß Anspruch 2 behandelt.

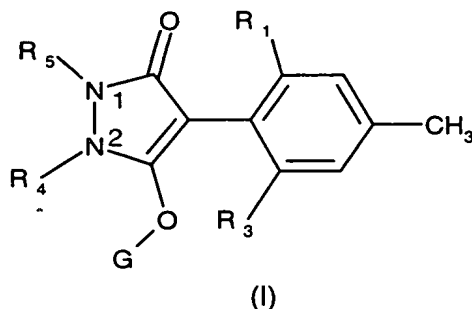
6. Verfahren zum selektiven Bekämpfen von Unkräutern und Gräsern in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nutzpflanzen, deren Samen oder Stecklinge oder deren Anbaufläche mit einem Mittel gemäß Anspruch 3 behandelt.

7. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Nutzpflanzenkulturen um Getreide oder Mais handelt.

Zusammenfassung

Selektiv-herbizides Mittel zur Bekämpfung von Gräsern und Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen enthaltend

a) einer herbizid-wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I



worin die Substituenten die in Anspruch 1 angegebene Bedeutungen haben;

b) eine herbizid-synergistisch wirksamen Menge mindestens eines Herbizids ausgewählt aus den Klassen der Phenoxy-phenoxypropionsäuren, Hydroxylamine, Sulfonylharnstoffe, Imidazolinone, Pyrimidine, Triazine, Harnstoffe, PPO, Chloracetanilide, Phenoxyessigsäuren, Triazinone, Dinitroaniline, Azinone, Carbamate, Oxyacetamide, Thiolcarbamate, Azoloharnstoffe, Benzoesäuren, Anilide, Nitrile, Trione und Sulfonamide, sowie aus den Herbiziden Amitrol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Chlopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Flurochloridone, Indanofane, Isoxaben, Oxaziclomefone, Pyridate, Pyridafol, Quinchlorac, Quinmerac, Tridiphane und Flamprop; und gegebenenfalls

c) eine herbizid-antagonistisch wirksamen Menge eines Safeners ausgewählt aus Cloquintocet, einem Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation des Cloquintocets, oder Cloquintocet-mexyl, Mefenpyr, ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation des Mefenpyrs oder Mefenpyr-diethyl; und/oder

d) ein Additiv enthaltend ein Öl pflanzlichen oder tierischen Ursprungs oder deren alkylierte Derivate, oder ein Mineralöl oder Mischungen davon.

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I, Janet Crook, technical translator of B.A.Yorke & Co., Coomb House, 7 St. John's Road, Isleworth, Middlesex TW7 6NH, Great Britain, do hereby declare:

1. That I am well acquainted with the German and English languages.
2. That the attached document is a true translation into the English language made by me of the accompanying copy of the specification filed with the application for a patent in Switzerland

on 7th September 1999

under the number 1641/99

and the official certificate attached thereto.
3. That I believe that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are true; and further that these statements are made with the knowledge that wilful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such wilful false statements may jeopardise the validity of the patent application in the United States of America or any patent issuing thereof.

Dated this 13th day of February 2002

J. Crook

LEBANO VOI

[illegible]

CONFEDERATION OF SWITZERLAND**Certificate**

The attached documents conform with the original technical documents of the patent application for Switzerland and Liechtenstein specified on the following page. Switzerland and the Principality of Liechtenstein constitute a single protection area. Therefore, protection may only be claimed for both countries.

Bern, 6th June 2000

Federal Institute for Intellectual Property

Patent Administration



10/070936

JC13 Rec'd PCT/PTO 06 MAR 2002

Patent Application No. 1999 1641/99

FILING RECEIPT (Art. 46, para. 5, PatV)

The Federal Office for Intellectual Property confirms receipt of the Swiss patent application described more fully below.

Title:

Herbicidal composition.

Patentee:

Novartis AG

Schwarzwaldallee 215

4058 Basle

Application Date: 07.09.1999

Provisional classes: A01N, C07D

Herbicidal composition

The present invention relates to novel selective herbicidal synergistic compositions for controlling grasses and weeds in crops of cultivated plants, especially in crops of maize and cereals, which comprise a 3-hydroxy-4-(4-methylphenyl)-5-oxo-pyrazoline herbicide, a synergistically active amount of at least one second herbicide, as well as optionally an oil additive and/or a safener (antidote), and to the use of said compositions for controlling weeds in crops of cultivated plants.

When applying herbicides, the cultivated plants may also suffer severe damage owing to factors that include the concentration of the herbicide and the mode of application, the cultivated plant itself, the nature of the soil, and the climatic conditions such as exposure to light, temperature and rainfall. To counteract this problem and similar ones, the proposal has already been made to use different compounds as safeners which are able to antagonise the harmful action of the herbicide on the cultivated plant, i.e. to protect the cultivated plant while leaving the herbicidal action on the weeds to be controlled virtually unimpaired.

It has, however, been found that the proposed safeners often have a very specific action with respect not only to the cultivated plants but also to the herbicide, and in some cases also subject to the mode of application, i.e. a specific safener will often be suitable only for a specific cultivated plant and a specific class of herbicide or a specific herbicide. For example, it has been found that the safeners cloquintocet or cloquintocet-mexyl and mefenpyr or mefenpyr-diethyl, which are known from EP-A-0 191 736 (comp. 1.316) and WO 91/07874 (example 3) as well as from The Pesticide Manual, 11ed. , British Crop Protection Council, Entry Nos. 154 and 462, can indeed protect the cultivated plants from the phytotoxic action of in particular 3-hydroxy-4-(4-methylphenyl)-5-oxo-pyrazoline derivatives, but partly attenuate the herbicidal action on weeds.

It is known from US-A-4.834.908 that certain combinations of oil additives can increase the herbicidal action of compounds from the class of cyclohexanediones, benzothiadiazinone dioxides, diphenylether herbicides and aryloxyphenoxy herbicides.

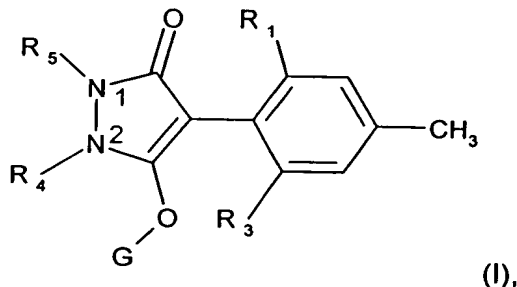
Although the 3-hydroxy-4-(4-methylphenyl)-5-oxo-pyrazoline derivatives are structurally completely different from the compounds disclosed in US-A-4,834,908, the combination of oil

additives of this kind with these 3-hydroxy-4-(4-methylphenyl)-5-oxo-pyrazoline derivatives likewise leads to an increase in herbicidal action, but the cultivated plant is also harmed to a considerable extent. Therefore, this herbicide/oil additive mixture is not suitable for the selective control of weeds in crops of cultivated plants.

It has now surprisingly been found that, when using these special 3-hydroxy-4-(4-methylphenyl)-5-oxo-pyrazoline herbicides, weeds can be selectively controlled with great success without harming the cultivated plant, by applying these compounds in combination with a herbicidally synergistic amount of at least one second herbicide, and optionally also with an additive comprising an oil of vegetable or animal origin or a mineral oil, or the alkylesters thereof or mixtures of these oils and oil derivatives, and/or with the safeners cloquintocet or mefenpyr.

The object of the present invention is thus a selective herbicidal composition comprising, in addition to customary inert formulation assistants such as carriers, solvents and wetting agents, as the active ingredient, a mixture of

a) a herbicidally effective amount of a compound of formula I



wherein

R₁ and R₃ independently of one another are halogen, nitro, cyano, C₁-C₄-alkyl, C₂-C₄-alkenyl, C₂-C₄-alkinyl, C₁-C₄-halogenalkyl, C₂-C₆-halogenalkenyl, C₃-C₆-cycloalkyl, halogen-substituted C₃-C₆-cycloalkyl, C₂-C₆-alkoxyalkyl, C₂-C₆-alkylthioalkyl, hydroxy, mercapto, C₁-C₆-alkoxy, C₃-C₆-alkenyloxy, C₃-C₆-alkinyloxy, carbonyl, carboxyl, C₁-C₄-alkylcarbonyl, C₁-C₄-hydroxyalkyl, C₁-C₄-alkoxycarbonyl, C₁-C₄-alkylthio, C₁-C₄-alkylsulfinyl, C₁-C₄-alkylsulfonyl, amino, C₁-C₄-alkylamino or di-(C₁-C₄-alkyl)-amino;

R₄ and R₅ together signify a group

-C-R₆(R₇)-O-C-R₈(R₉)-C-R₁₀(R₁₁)-C-R₁₂(R₁₃)- (Z₁),

-C-R₁₄(R₁₅)-C-R₁₆(R₁₇)-O-C-R₁₈(R₁₉)-C-R₂₀(R₂₁)- (Z₂), or

-C-R₂₂(R₂₃)-C-R₂₄(R₂₅)-C-R₂₆(R₂₇)-O-C-R₂₈(R₂₉)-; (Z₃);

wherein $R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}, R_{23}, R_{24}, R_{25}, R_{26}, R_{27}, R_{28}$, and R_{29} independently of one another are hydrogen, halogen, C_1 - C_4 -alkyl or C_1 - C_4 -halogenalkyl, whereby an alkylene ring, which together with the carbon atoms of groups Z_1, Z_2 or Z_3 contains 2 to 6 carbon atoms and may be interrupted by oxygen, may be either anellated or spiro-linked to the carbon atoms of groups Z_1, Z_2 or Z_3 , or this alkylene ring overbridges at least one ring atom of groups Gruppen Z_1, Z_2 or Z_3 ;

G is hydrogen, $-C(X_1)-R_{30}$, $-C(X_2)-X_3-R_{31}$, $-C(X_4)-N(R_{32})-R_{33}$, $-SO_2-R_{34}$, an alkaline, alkaline earth, sulfonium or ammonium cation or $-P(X_5)(R_{35})-R_{36}$ or $-CH_2-X_6-R_{37}$;

X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 and X_6 independently of one another, are oxygen or sulfur;

R_{30}, R_{31}, R_{32} and R_{33} independently of one another, are hydrogen, C_1 - C_{10} -alkyl, C_1 - C_{10} -halogenalkyl, C_1 - C_{10} -cyanoalkyl, C_1 - C_{10} -nitroalkyl, C_1 - C_{10} -aminoalkyl, C_1 - C_5 -alkylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_8 -dialkylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_3 - C_7 -cycloalkyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_{10} -alkoxy-alkyl, C_4 - C_{10} -alkenyloxy-alkyl, C_4 - C_{10} -alkinyloxy-alkyl, C_2 - C_{10} -alkylthio-alkyl, C_1 - C_5 -alkylsulfoxyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -alkylsulfonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_8 -alkylideneamino-oxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -alkylcarbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -alkoxycarbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -amino-carbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_8 -dialkylamino-carbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -alkylcarbonylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_5 -alkylcarbonyl-(C_1 - C_5 -alkyl)-aminoalkyl, C_3 - C_6 -trialkylsilyl- C_1 - C_5 -alkyl, phenyl- C_1 - C_5 -alkyl, heteroaryl- C_1 - C_5 -alkyl, phenoxy- C_1 - C_5 -alkyl, heteroaryloxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_5 -alkenyl, C_2 - C_5 -halogenalkenyl, C_3 - C_8 -cycloalkyl, phenyl; or phenyl substituted by C_1 - C_3 -alkyl, C_1 - C_3 -halogenalkyl, C_1 - C_3 -alkoxy, C_1 - C_3 -halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; or heteroaryl or heteroaryl amino; heteroaryl amino substituted by C_1 - C_3 -alkyl, C_1 - C_3 -halogenalkyl, C_1 - C_3 -alkoxy, C_1 - C_3 -halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; diheteroaryl amino, diheteroaryl amino substituted by C_1 - C_3 -alkyl, C_1 - C_3 -halogenalkyl, C_1 - C_3 -alkoxy, C_1 - C_3 -halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; phenyl amino, phenyl amino substituted by C_1 - C_3 -alkyl, C_1 - C_3 -halogenalkyl, C_1 - C_3 -alkoxy, C_1 - C_3 -halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; diphenyl amino, diphenyl amino substituted by C_1 - C_3 -alkyl, C_1 - C_3 -halogenalkyl, C_1 - C_3 -alkoxy, C_1 - C_3 -halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; C_3 - C_7 -cycloalkyl amino, C_3 - C_7 -cycloalkyl amino substituted by C_1 - C_3 -alkyl, C_1 - C_3 -halogenalkyl, C_1 - C_3 -alkoxy, C_1 - C_3 -halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; di- C_3 - C_7 -cycloalkyl amino, di- C_3 - C_7 -cycloalkyl amino substituted by C_1 - C_3 -alkyl, C_1 - C_3 -halogenalkyl, C_1 - C_3 -alkoxy, C_1 - C_3 -halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; C_3 - C_7 -cycloalkoxy or C_3 - C_7 -cycloalkoxy substituted by C_1 - C_3 -alkyl, C_1 - C_3 -halogenalkyl, C_1 - C_3 -alkoxy, C_1 - C_3 -halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro;

R_{34}, R_{35} and R_{36} are hydrogen, C_1 - C_{10} -alkyl, C_1 - C_{10} -halogenalkyl, C_1 - C_{10} -cyanoalkyl, C_1 - C_{10} -nitroalkyl, C_1 - C_{10} -aminoalkyl, C_1 - C_5 -alkylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_8 -dialkylamino- C_1 - C_5 -alkyl,

C₃-C₇-cycloalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₁₀-alkoxy-alkyl, C₄-C₁₀-alkenyloxy-alkyl, C₄-C₁₀-alkynyloxy-alkyl, C₂-C₁₀-alkylthio-alkyl, C₁-C₅-alkylsulfoxyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkylsulfonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-alkylideneamino-oxy-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkylcarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkoxycarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-amino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-dialkylamino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkylcarbonylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-alkylcarbonyl-(C₁-C₅-alkyl)-aminoalkyl, C₃-C₆-trialkylsilyl-C₁-C₅-alkyl, phenyl-C₁-C₅-alkyl, heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, phenoxy-C₁-C₅-alkyl, heteroaryloxy-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-alkenyl, C₂-C₅-halogenalkenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, phenyl; or phenyl substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; or heteroaryl or heteroarylamino; heteroarylamino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; diheteroarylamino, diheteroarylamino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; phenylamino, phenylamino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; diphenylamino, diphenylamino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; C₃-C₇-cycloalkylamino, C₃-C₇-cycloalkylamino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; di-C₃-C₇-cycloalkylamino, di-C₃-C₇-cycloalkylamino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; C₃-C₇-cycloalkoxy or C₃-C₇-cycloalkoxy substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; C₁-C₁₀-alkoxy, C₁-C₁₀-halogenalkoxy, C₁-C₅-alkylamino, C₂-C₈-dialkylamino as well as benzyloxy or phenoxy, whereby the benzyl and phenyl groups in turn may be substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano, formyl, acetyl, propionyl, carboxyl, C₁-C₅-alkoxycarbonyl, methylthio, ethylthio, or nitro;

and

R₃₇ is C₁-C₁₀-alkyl, C₁-C₁₀-halogenalkyl, C₁-C₁₀-cyanoalkyl, C₁-C₁₀-nitroalkyl, C₁-C₁₀-aminoalkyl, C₁-C₅-alkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-dialkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇-cycloalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₁₀-alkoxy-alkyl, C₄-C₁₀-alkenyloxy-alkyl, C₄-C₁₀-alkynyloxy-alkyl, C₂-C₁₀-alkylthio-alkyl, C₁-C₅-alkylsulfoxyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkylsulfonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-alkylideneamino-oxy-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkylcarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkoxycarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-amino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-dialkylamino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkylcarbonylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-alkylcarbonyl-(C₁-C₅-alkyl)-aminoalkyl, C₃-C₆-trialkylsilyl-C₁-C₅-alkyl, phenyl-C₁-C₅-alkyl, heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, phenoxy-C₁-C₅-alkyl, heteroaryloxy-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-alkenyl, C₂-C₅-halogenalkenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, phenyl; or

phenyl substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; or heteroaryl or heteroaryl-amino; heteroaryl-amino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; diheteroaryl-amino, diheteroaryl-amino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; phenyl-amino, phenyl-amino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; diphenyl-amino, diphenyl-amino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; C₃-C₇-cycloalkyl-amino, C₃-C₇-cycloalkyl-amino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; di-C₃-C₇-cycloalkyl-amino, di-C₃-C₇-cycloalkyl-amino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; C₃-C₇-cycloalkoxy or C₃-C₇-cycloalkoxy substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; or C₁-C₁₀-alkyl-carbonyl; as well as salts and diastereoisomers of the compounds of formula I, with the proviso that R₁ and R₃ are not simultaneously methyl; and;

b) a herbicidally synergistic amount of at least one herbicide selected from the classes of phenoxy-phenoxypropionic acids, hydroxylamines, sulfonylureas, imidazolinones, pyrimidines, triazines, ureas, PPO, chloroacetanilides, phenoxyacetic acids, triazinones, dinitroanilines, azinones, carbamates, oxyacetamides, thiolcarbamates,azole-ureas, benzoic acids, anilides, nitriles, triones and sulfonamides, as well as from the herbicides amitrol, benfuresate, bentazone, cinmethylin, clomazone, chlopyralid, difenzoquat, dithiopyr, ethofumesate, flurochloridone, indanofane, isoxaben, oxaziclomefone, pyridate, pyridafol, quinchlorac, quinmerac, tridiphane and flamprop; and optionally

c) to antagonise the herbicide, an antidotally effective amount of a safener selected from cloquintocet, an alkali, alkaline earth, sulfonium or ammonium cation of cloquintocet, or cloquintocet-mexyl, mefenpyr, an alkali, alkaline earth, sulfonium or ammonium cation of mefenpyr or mefenpyr-diethyl; and/or

d) an additive comprising an oil of vegetable or animal origin, a mineral oil, the alkylesters thereof or mixtures of these oils and oil derivatives.

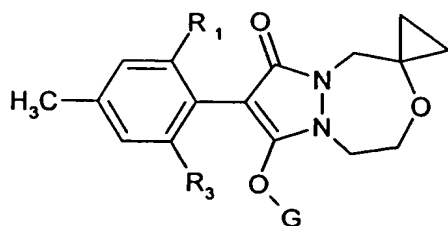
In the above definitions, halogen is understood to mean fluorine, chlorine, bromine and iodine, preferably fluorine, chlorine and bromine. The alkyl groups occurring in the definitions of the substituents may be for example methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl or tert-butyl, as well as the pentyl and hexyl isomers. Appropriate cycloalkyl substituents contain 3 to 6 carbon atoms and are, for example, cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl or cyclohexyl. They may be mono- or polysubstituted by halogen, preferably fluorine, chlorine or bromine. Alkenyl is understood to be for example vinyl, allyl, methallyl, 1-methylvinyl or but-2-en-1-yl. Alkynyl signifies for example ethynyl, propargyl, but-2-in-1-yl, 2-methylbutin-2-yl or but-3-in-2-yl. Halogenalkyl groups preferably have a chain length of 1 to 4 carbon atoms. Halogenalkyl is for example fluoromethyl, difluoromethyl, trifluoromethyl, chloromethyl, dichloromethyl, trichloromethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, 2-fluoroethyl, 2-chloroethyl, pentafluoroethyl, 1,1-difluoro-2,2,2-trichloroethyl, 2,2,3,3-tetrafluoroethyl and 2,2,2-trichloroethyl; preferably trichloromethyl, difluorochloromethyl, difluoromethyl, trifluoromethyl and dichlorofluoromethyl. Halogenalkenyl may be alkenyl groups that are mono- or polysubstituted by halogen, halogen signifying fluorine, chlorine, bromine and iodine, especially fluorine and chlorine, for example 2,2-difluoro-1-methylvinyl, 3-fluoropropenyl, 3-chloropropenyl, 3-bromopropenyl, 2,3,3-trifluoropropenyl, 2,3,3-trichloropropenyl and 4,4,4-trifluoro-but-2-en-1-yl. Of the C₂-C₆-alkenyl groups mono-, di- or trisubstituted by halogen, preference is given to those having a chain length of 3 to 5 carbon atoms. Alkoxy groups preferably have a chain length of 1 to 6 carbon atoms. Alkoxy is for example methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, sec.-butoxy and tert.-butoxy, as well as the isomers pentyloxy and hexyloxy, preferably methoxy and ethoxy. Alkoxy carbonyl is preferably acetyl or propionyl. Alkoxy carbonyl signifies for example methoxy carbonyl, ethoxy carbonyl, propoxy carbonyl, iso-propoxy carbonyl, n-butoxy carbonyl, iso-butoxy carbonyl, sec.-butoxy carbonyl or tert.-butoxy carbonyl; preferably methoxy carbonyl or ethoxy carbonyl. Alkylthio groups preferably have a chain length of 1 to 4 carbon atoms. Alkylthio is for example methylthio, ethylthio, propylthio, iso-propylthio, n-butylthio, iso-butylthio, sec.-butylthio or tert.-butylthio, preferably methylthio and ethylthio. Alkylsulfinyl is for example methylsulfinyl, ethylsulfinyl, propylsulfinyl, iso-propylsulfinyl, n-butylsulfinyl, iso-butylsulfinyl, sec.-butylsulfinyl, tert.-butylsulfinyl; preferably methylsulfinyl and ethylsulfinyl. Alkylsulfonyl is for example methylsulfonyl, ethylsulfonyl, propylsulfonyl, iso-propylsulfonyl, n-butylsulfonyl, iso-butylsulfonyl, sec.-butylsulfonyl or tert.-butylsulfonyl; preferably methylsulfonyl or ethylsulfonyl. Alkylamino is for example methylamino, ethylamino, n-

propylamino, isopropylamino or the isomeric butylamines. Dialkylamino is for example dimethylamino, methylethylamino, diethylamino, n-propylmethylamino, dibutylamino and di-isopropylamino. Alkoxyalkyl groups preferably have 2 to 6 carbon atoms. Alkoxyalkyl signifies for example methoxymethyl, methoxyethyl, ethoxymethyl, ethoxyethyl, n-propoxymethyl, n-propoxyethyl, isopropoxymethyl or isopropoxyethyl. Alkylthioalkyl signifies for example methylthiomethyl, methylthioethyl, ethylthiomethyl, ethylthioethyl, n-propylthiomethyl, n-propylthioethyl, isopropylthiomethyl, isopropylthioethyl, butylthiomethyl, butylthioethyl or butylthiobutyl. Phenyl may be present in substituted form. In this case, the substituents may be in ortho-, meta- and/or para-position. Preferred substituent positions are the ortho- and para-positions to the ring connection point. Heteroaryl groups are usually aromatic heterocycles, which contain preferably 1 to 3 hetero atoms selected from nitrogen, oxygen and sulfur. Examples of suitable heterocycles and heteroaromatics are: pyrrolidine, piperidine, pyran, dioxane, azetidine, oxetane, pyridine, pyrimidine, triazine, thiazole, thiadiazole, imidazole, oxazole, isoxazole as well as pyrazine, furan, morpholine, piperazine, pyrazole, benzoxazole, benzothiazole, quinoxaline and quinoline. These heterocycles and heteroaromatics may be further substituted, for example by halogen, alkyl, alkoxy, haloalkyl, haloalkoxy, nitro, cyano, thioalkyl, alkylamino or phenyl. The C_2 - C_{10} -alkenyl- and alkynylgruppen R_{34} may be mono- or polyunsaturated. They preferably contain 2 to 12, especially 2 to 6 carbon atoms.

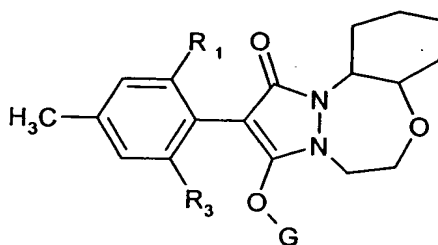
Alkali, alkaline earth or ammonium cations for the substituents G are for example the cations of sodium, potassium, magnesium, calcium and ammonium. Preferred sulfonium cations are especially trialkylsulfonium cations, in which the alkyl radicals preferably each contain 1 to 4 carbon atoms.

The left free valency of groups Z_1 , Z_2 and Z_3 is bonded at position 1 and the right free valency is bonded at position 2 of the pyrazoline ring.

Compounds of formula I, in which an alkylene ring may be anellated or spiro-linked to groups Z_1 , Z_2 and Z_3 , giving 2 to 6 carbon atoms together with the carbon atoms of groups Z_1 , Z_2 and Z_3 , have for example the following structure:

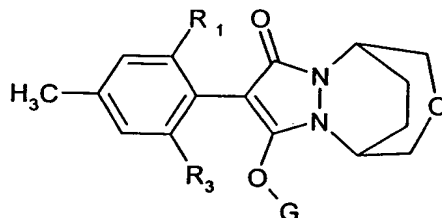


(spiro-linked) or



(anellated).

Compounds of formula I, in which an alkylene ring in groups Z₁, Z₂ or Z₃ overbridges at least one ring atom of groups Z₁, Z₂ or Z₃, have for example the following structure:



(overbridged).

Preferred herbicides of formula I for the composition according to the invention are characterised in that R₁ and R₃, independently of one another, signify ethyl, halogenethyl, ethinyl, C₁-C₂-alkoxy or C₁-C₂-halogenalkoxy.

Also preferred are those compositions according to the invention in which R₄ and R₅ together form a group Z₂ -C-R₁₄(R₁₅)-C-R₁₆(R₁₇)-O-C-R₁₈(R₁₉)-C-R₂₀(R₂₁)- (Z₂), wherein R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀ and R₂₁ most preferably signify hydrogen.

A further preferred group of compositions according to the invention is characterised in that R₃₀, R₃₁, R₃₂ and R₃₃ independently of each other, signify hydrogen, C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-halogenalkyl, C₁-C₈-cyanoalkyl, C₁-C₈-nitroalkyl, C₁-C₈-aminoalkyl, C₂-C₅-alkenyl, C₂-C₅-halogenalkenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₁-C₅-alkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-dialkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇-cycloalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₄-alkoxy-alkyl, C₄-C₆-alkenyloxy-alkyl, C₄-C₆-alkynyloxy-alkyl, C₂-C₄-alkylthio-alkyl, C₁-C₄-alkylsulfinyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkylsulfonyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₄-alkylideneamino-oxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-alkylcarbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-alkoxycarbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-amino-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₈-

dialkylamino-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-alkylcarbonylamino-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₅-alkylcarbonyl-(C₁-C₂-alkyl)-aminoalkyl, C₃-C₈-trialkylsilyl-C₁-C₅-alkyl, phenyl-C₁-C₂-alkyl, heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, phenoxy-C₁-C₂-alkyl, heteroaryloxy-C₁-C₂-alkyl, phenyl or heteroaryl; R₃₄, R₃₅ and R₃₆ independently of each other, signify hydrogen, C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-halogenalkyl, C₁-C₈-cyanoalkyl, C₁-C₈-nitroalkyl, C₁-C₈-aminoalkyl, C₂-C₅-alkenyl, C₂-C₅-halogenalkenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₁-C₅-alkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-dialkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇-cycloalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₄-alkoxy-alkyl, C₄-C₆-alkenyloxy-alkyl, C₄-C₆-alkinyloxy-alkyl, C₂-C₄-alkylthio-alkyl, C₁-C₄-alkylsulfinyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkylsulfonyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₄-alkylideneamino-oxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-alkylcarbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-alkoxycarbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-amino-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₈-dialkylamino-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-alkylcarbonylamino-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₅-alkylcarbonyl-(C₁-C₂-alkyl)-aminoalkyl, C₃-C₈-trialkylsilyl-C₁-C₅-alkyl, phenyl-C₁-C₂-alkyl, heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, phenoxy-C₁-C₂-alkyl, heteroaryloxy-C₁-C₂-alkyl, phenyl or heteroaryl, benzyloxy or phenoxy, whereby the benzyl and phenyl groups in turn may be substituted by halogen, nitro, cyano, amino, dimethylamino, hydroxy, methoxy, ethoxy, methylthio, ethylthio, formyl, acetyl, propionyl, carboxyl, C₁-C₅-alkoxycarbonyl or C₁- or C₂-halogenalkyl; and R₃₇ signifies C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-halogenalkyl, C₁-C₈-cyanoalkyl, C₁-C₈-nitroalkyl, C₁-C₈-aminoalkyl, C₂-C₅-alkenyl, C₂-C₅-halogenalkenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₁-C₅-alkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-dialkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇-cycloalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₄-alkoxy-alkyl, C₄-C₆-alkenyloxy-alkyl, C₄-C₆-alkinyloxy-alkyl, C₂-C₄-alkylthio-alkyl, C₁-C₄-alkylsulfinyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkylsulfonyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₄-alkylideneamino-oxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-alkylcarbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-alkoxycarbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-amino-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₈-dialkylamino-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-alkylcarbonylamino-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₅-alkylcarbonyl-(C₁-C₂-alkyl)-aminoalkyl, C₃-C₈-trialkylsilyl-C₁-C₅-alkyl, phenyl-C₁-C₂-alkyl, heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, phenoxy-C₁-C₂-alkyl, heteroaryloxy-C₁-C₂-alkyl, phenyl or heteroaryl, benzyloxy or phenoxy, whereby the benzyl and phenyl groups in turn may be substituted by halogen, nitro, cyano, amino, dimethylamino, hydroxy, methoxy, ethoxy, methylthio, ethylthio, formyl, acetyl, propionyl, carboxyl, C₁-C₂-alkoxycarbonyl or C₁- or C₂-halogenalkyl; or R₃₇ signifies C₁-C₈-alkylcarbonyl.

Especially preferred are those compositions according to the invention in which, in formula I, R₃₀, R₃₁, R₃₂ and R₃₃, independently of each other, signify hydrogen,

C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-halogenalkyl, C₂-C₅-alkenyl, C₂-C₅-halogenalkenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₃-C₇-cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₄-alkoxy-alkyl, phenyl, heteroaryl, phenyl-C₁-C₂-alkyl, heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, phenoxy-C₁-C₂-alkyl, heteroaryloxy-C₁-C₂-alkyl;

R₃₄, R₃₅ and R₃₆ independently of each other, signify hydrogen,

C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-halogenalkyl, C₂-C₅-alkenyl, C₂-C₅-halogenalkenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₃-C₇-cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₄-alkoxy-alkyl, phenyl, heteroaryl, phenyl-C₁-C₂-alkyl, heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, phenoxy-C₁-C₂-alkyl, heteroaryloxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₆-alkoxy, C₁-C₃-alkylamino or di-(C₁-C₃-alkyl)-amino; and

R₃₇ signifies C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-halogenalkyl, C₂-C₅-alkenyl, C₂-C₅-halogenalkenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₃-C₇-cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₄-alkoxy-alkyl, phenyl, heteroaryl, phenyl-C₁-C₂-alkyl, heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, phenoxy-C₁-C₂-alkyl, heteroaryloxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₆-alkoxy, C₁-C₃-alkylamino, di-(C₁-C₃-alkyl)-amino or C₁-C₈-alkylcarbonyl.

Of the compositions according to the invention, particular preference is also given to those which contain as the herbicidally effective component a mixture of a compound of formula I and a synergistically effective amount of at least one herbicide selected from diclofop-methyl, fluazifop-P-butyl- quizalafop-P-ethyl, propaquizafop, clodinafop-P-propargyl, cyhalfop-butyl, fenoxaprop-P-ethyl, haloxyfop-methyl, haloxyfop-etoethyl, sethoxidim, alloxymid, clethodim, clefoxydim, cycloxydim, tepralkoxydim, tralkoxydim, butroxydim, amidosulfuron, azimsulfuron, bensulfuron-methyl, chlorimuron-ethyl, cinosulfuron, chlorsulfuron, chlorimuron, cyclosulfamuron, ethametsulfuron-methyl, ethoxysulfuron, fluazasulfuron, flupyrsulfuron, imazosulfuron, iodosulfuron (CAS RN 144550-36-7 and 185119-76-0), metsulfuron-methyl, nicosulfuron, oxasulfuron, primisulfuron, pyrazosulfuron-ethyl, sulfosulfuron, rimsulfuron, thifensulfuron-methyl, triasulfuron, tribenuron-methyl, triflusulfuron-methyl, prosulfuron, flucarbazon, tritosulfuron CAS RN 142469-14-5, imazethapyr, imazamethabenz, imazamethapyr, imazaquin, imazamox, imazapyr, pyriithiobac-sodium, pyriminobac, bispyribac-sodium, atrazin, butracil, simazin, simethryne, terbutryne, terbuthylazine, trimexyflam, isoproturon, chlortoluron, diuron, dymron, fluometuron, linuron, methabenzthiazuron, glyphosate, sulfosate, glufosinate, nitrofen, bifenox, acifluorfen, lactofen, oxyfluorfen, ethoxyfen, fluoroglycofen, fomesafen, halosafen, azafenidin (CAS RN. - 68049-83-2), benzfendazole (CAS RN 158755-95-4), butafenacil (CAS RN 158755-95-4), carfentrazone-ethyl, cinidon-ethyl (CAS RN 142891-20-1), flumichlorac-pentyl, flumioxazin, fluthiacet-methyl, oxadiargyl (CAS RN 39807-15-3),

oxadiazon, pentoxazon (CAS RN 110956-75-7), sulfentrazone, fluazolate (CAS RN 174514-07-9), pyraflufen-ethyl, alachlor, acetochlor, butachlor, dimethachlor, dimethenamid, S-dimethenamid, metazachlor, metolachlor, S-metolachlor, pretilachlor, propachlor, propisochlor, thenylchlor, pethoamid (CAS RN 106700-29-2), 2,4-D, fluroxypyr, MCPA, MCPP, MCPB, trichlorpyr, mecropop-P, hexazinon, metamitron, metribuzin, oryzalin, pendimethalin, trifluralin, chloridazon, norflurazon, chlorpropham, desmedipham, phenmedipham, propham, mefenacet, fluthiacet, butylate, cycloate, diallate, EPTC, esprocarb, molinate, prosulfocarb, thiobencarb, triallate, fentrazamide (CAS RN 158237-07-1), cafenstrole, dicamba, picloram, diflufenican, propanil, bromoxynil, dichlobenil, ioxynil, sulcotrione, mesotrione (CAS RN 104206-82-8), isoxaflutole, isoxachlortole (CAS RN 141112-06-3), flucarbazone (CAS RN 181274-17-9), procarbazon (CAS RN 145026-81-9) chlorasulam, diclosulam (CAS RN 145701-21-9), florasulam, flumetsulam, metosulam, amitrol, benfuresate, bentazone, cinmethylin, clomazone, chlopyralid, difenzoquat, dithiopyr, ethofumesate, flurochloridone, indanofane, isoxaben, oxaziclomefone (CAS RN 153197-14-9), pyridate, pyridafol (CAS RN 40020-01-7), quinchlorac, quinmerac, tridiphane and flamprop.

The compositions according to the invention preferably contain

- a) a herbicide of formula I in combination with:
- b) a herbicidally synergistic amount of a second herbicide according to the invention,
- c) a safener and
- d) an oil additive.

Of the synergistically active herbicides b), those of the class of sulfonylureas and phenoxy-phenoxypropionic acids are preferred, with particular preference being given for example to clodinafop-propargyl known from The Pesticide Manual, 11th ed. , British Crop Protection Council, Entry No. 147 and triasulfurone known from The Pesticide Manual, 11th ed. , British Crop Protection Council, Entry No. 723. An especially preferred safener c) is cloquintocet-mexyl. In terms of the present invention, MERGE® and Actiprom® are especially notable as suitable oil additives.

If not otherwise stated, the above-mentioned components of the compound of formula I are known from The Pesticide Manual, Eleventh Edition, 1997, BCPC. The components of the compound of formula I may, if desired, also be present in the form of esters or salts, as

named e.g. in The Pesticide Manual, Eleventh Edition, 1997, BCPC. Butafenacil is known from US-A-5.183.492. Pethoamid has the CAS registration number 106700-29-2. Mesotrione is known from US-A-5,006,158.

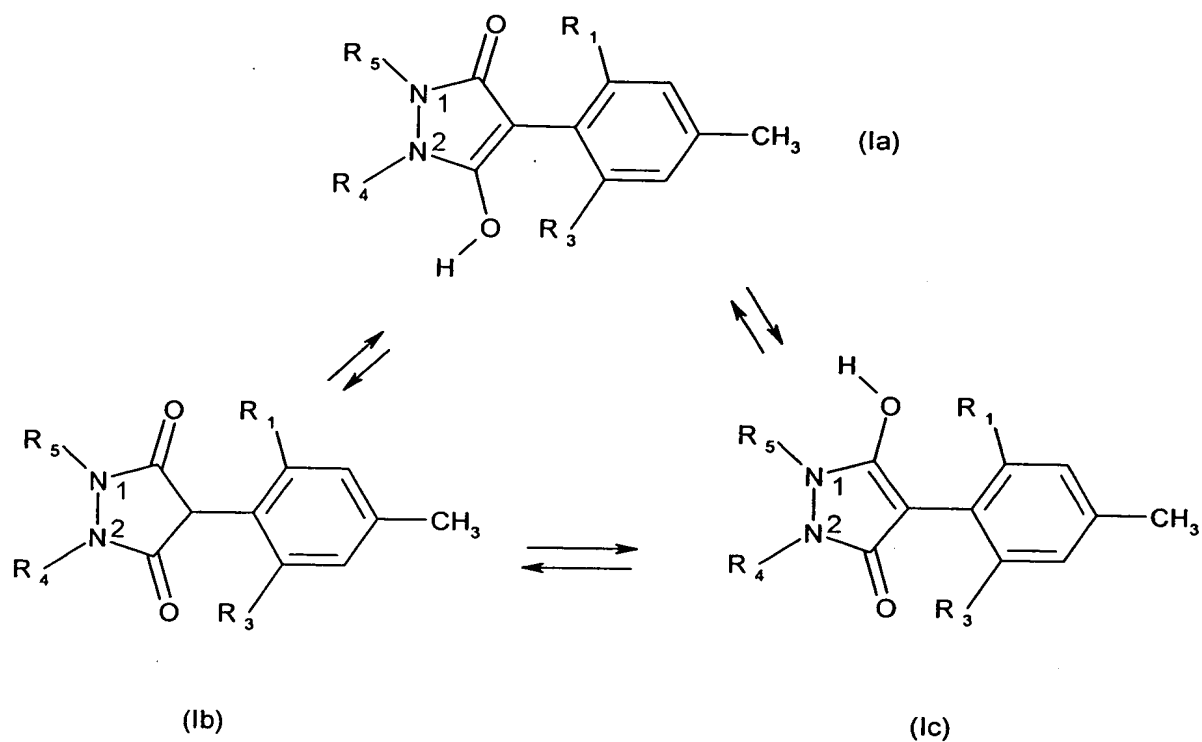
The compositions according to the invention may also contain salts which the compounds of formula I can form with acids. Suitable acids for the formation of the acid addition salts are both organic and inorganic acids. Examples of such acids are hydrochloric acid, hydrobromic acid, nitric acid, phosphoric acids, sulfuric acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, valeric acid, oxalic acid, malonic acid, fumaric acid, organic sulfonic acids, lactic acid, tartaric acid, citric acid and salicylic acid. The salts of compounds of formula I with acidic hydrogen are also alkali metal salts, e.g. sodium and potassium salts; alkaline earth metal salts, e.g. calcium and magnesium salts; ammonium salts, i.e. unsubstituted ammonium salts and mono- or polysubstituted ammonium salts, as well as salts with other organic nitrogen bases. Corresponding salt-forming components are alkali and alkaline earth metal hydroxides, especially the hydroxides of lithium, sodium, potassium, magnesium or calcium, with special significance being given to those of sodium or potassium.

Illustrative examples of amines suitable for forming ammonium salts are ammonia, as well as primary, secondary, and tertiary C₁-C₁₈-alkylamines, C₁-C₄-hydroxyalkylamines and C₂-C₄-alkoxyalkylamines, typically methylamine, ethylamine, n-propylamine, isopropylamine, the four isomeric butylamines, n-amylamine, isoamylamine, hexylamine, heptylamine, octylamine, nonylamine, decylamine, pentadecylamine, hexadecylamine, heptadecylamine, octadecylamine, methyl ethylamine, methyl isopropylamine, methyl hexylamine, methyl nonylamine, methyl pentadecylamine, methyl octadecylamine, ethyl butylamine, ethyl heptylamine, ethyl octylamine, hexyl heptylamine, hexyl octylamine, dimethylamine, diethylamine, di-n-propylamine, diisopropylamine, di-n-butylamine, di-n-amylamine, diisoamylamine, dihexylamine, diheptylamine, dioctylamine, ethanolamine, n-propanolamine, isopropanolamine, N,N-diethanolamine, N-ethylpropanolamine, N-butylethanolamine, allylamine, n-butenyl-2-amine, n-pentenyl-2-amine, 2,3-dimethylbutenyl-2-amine, dibutenyl-2-amine, n-hexenyl-2-amine, propylenediamine, trimethylamine, triethylamine, tri-n-propylamine, triisopropylamine, tri-n-butylamine, triisobutylamine, tri-sec-butylamine, tri-n-amylamine, methoxyethylamine and ethoxyethylamine; heterocyclic amines such as pyridine, quinoline, isoquinoline, morpholine, N-methylmorpholine, thiomorpholine, piperidine, pyrrolidine, indoline, quinuclidine and azepine; primary arylamines such as anilines,

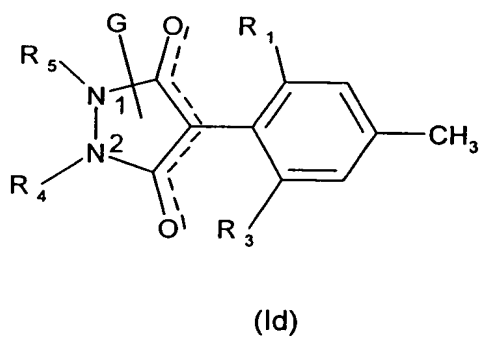
methoxyanilines, ethoxyanilines, o-, m- and p-toluidines, phenylenediamines, benzidines, naphthylamines and o-, m- and p-chloroanilines. Preferred amines are triethylamine, isopropylamine and diisopropylamine.

In the methods described in this application, if non-chiral educts are used, the unsymmetrically substituted compounds of formula I generally occur as racemates. The stereoisomers may then be separated by known methods, such as fractional crystallisation following salt formation with optically pure bases, acids or metal complexes, or by chromatographic methods, e.g. high pressure liquid chromatography (HPLC) on acetyl cellulose, on the basis of physical-chemical properties. In the present invention, the compounds of formula I are understood to include both the concentrated and optically pure forms of each stereoisomer, and the racemates or diastereoisomers. If there is no specific reference to the individual optical antipodes, the racemic mixtures under the given formula are understood to be those which are obtained in the indicated preparation process. If there is an aliphatic C=C-double bond, then geometric isomerism may also occur.

Depending on the type of substituents, the compounds of formula I may also exist as geometric and/or optical isomers and isomer mixtures, and as tautomers and tautomer mixtures. For example, the compounds of formula I, in which the group G signifies hydrogen, may exist in the following tautomeric equilibria:

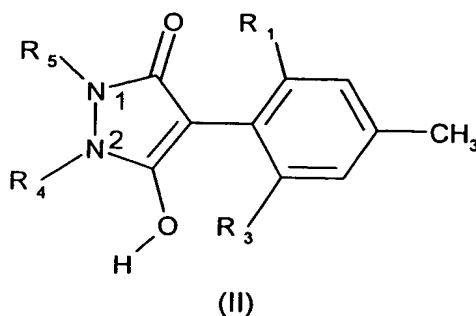


If G is other than hydrogen and Z signifies the group Z₁ or Z₃, or if G is other than hydrogen and Z₂ is unsymmetrically substituted, anellated or spiro-linked, the compound of formula I may exist as the isomer of formula Id

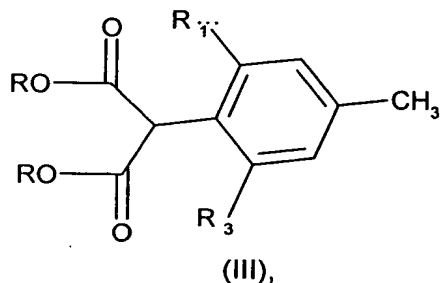


Methods of preparing compounds, which are different in respect of the significance of substituents R₄ and R₅ from the compounds of formula I of the present invention, are described for example in WO 96/21652. The compounds of formula I of the present invention may be prepared in analogous manner to the methods described in WO 96/21652.

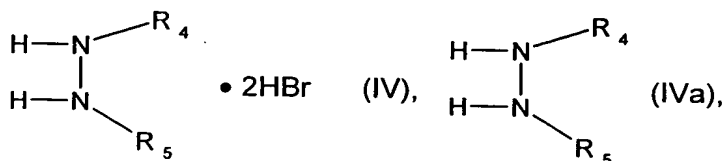
The compounds of formula II used as starting products for such methods



wherein R_1 , R_3 , R_4 and R_5 are defined as given in formula I, may be prepared for example whereby a compound of formula III



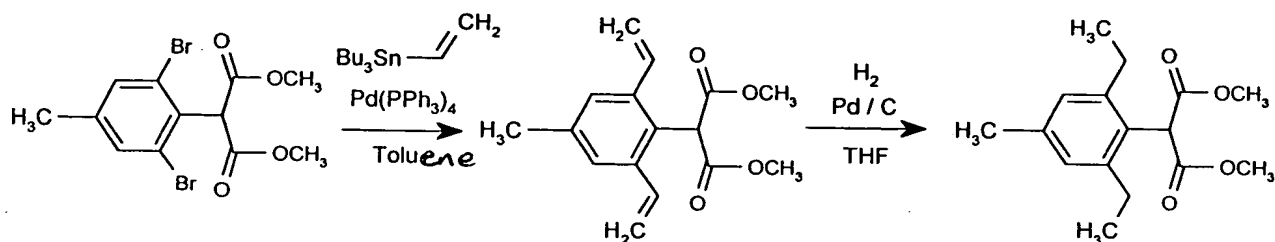
in which R is C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -halogenalkyl, preferably methyl, ethyl or trichloroethyl, and R_1 and R_3 are defined as given in formula I, is reacted in an inert organic solvent, optionally in the presence of a base, with a compound of formula IV or IVa



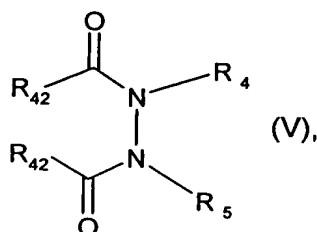
wherein R_4 and R_5 are defined as in formula I. Further preparation methods for compounds of formula II are also described for example in WO 92/16510.

The compounds of formula III are either known or may be produced analogously to known methods. Methods for the preparation of compounds of formula III, as well as the reaction thereof with hydrazines, are described for example in WO 97/02243. Compounds of formula III, wherein R is C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -halogenalkyl, preferably methyl, ethyl or trichloroethyl, and R_1 , R_2 and R_3 are defined as given in formula I, may be prepared by methods known to those skilled in the art. For example, compounds of formula III, wherein R is C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -halogenalkyl, preferably methyl, ethyl or trichloroethyl, and R_1 , R_2 and R_3 , independently

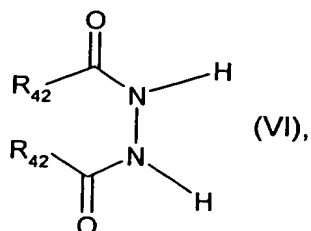
of each other, are C₁-C₄-alkyl, C₂-C₄-alkenyl, C₂-C₄-alkinyl, may be prepared by the cross-coupling method of Stille (J.K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504-519), Sonogashira (K. Sonogashira et al., *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467-4470), Suzuki (N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483) or Heck (R.F. Heck, *Org. React.* **1982**, *27*, 345-390) with optional subsequent hydrogenation. The following reaction scheme illustrates this procedure:



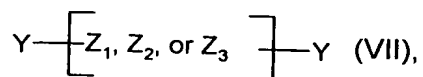
The compounds of formula IV and IVa are either known or may be produced analogously to known methods. Preparation methods for compounds of formula IV are described for example in WO 95/00521. These compounds may be produced e.g. whereby a compound of formula V



wherein R₄₂ signifies hydrogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₆-alkoxy, C₁-C₆-halogenalkoxy, benzyloxy, preferably hydrogen, methyl, methoxy, ethoxy, trichloroethoxy, *t*-butoxy or benzyloxy and R₄ and R₅ are defined as given in formula I, are heated in an inert solvent in the presence of a base or an acid. Compounds of formula V, wherein R₄₂ signifies hydrogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₆-alkoxy, C₁-C₆-halogenalkoxy, benzyloxy, preferably hydrogen, methyl, methoxy, ethoxy, trichloroethoxy, *t*-butoxy or benzyloxy and R₄ and R₅ are defined as given in formula I, may be produced for example whereby a compound of formula VI



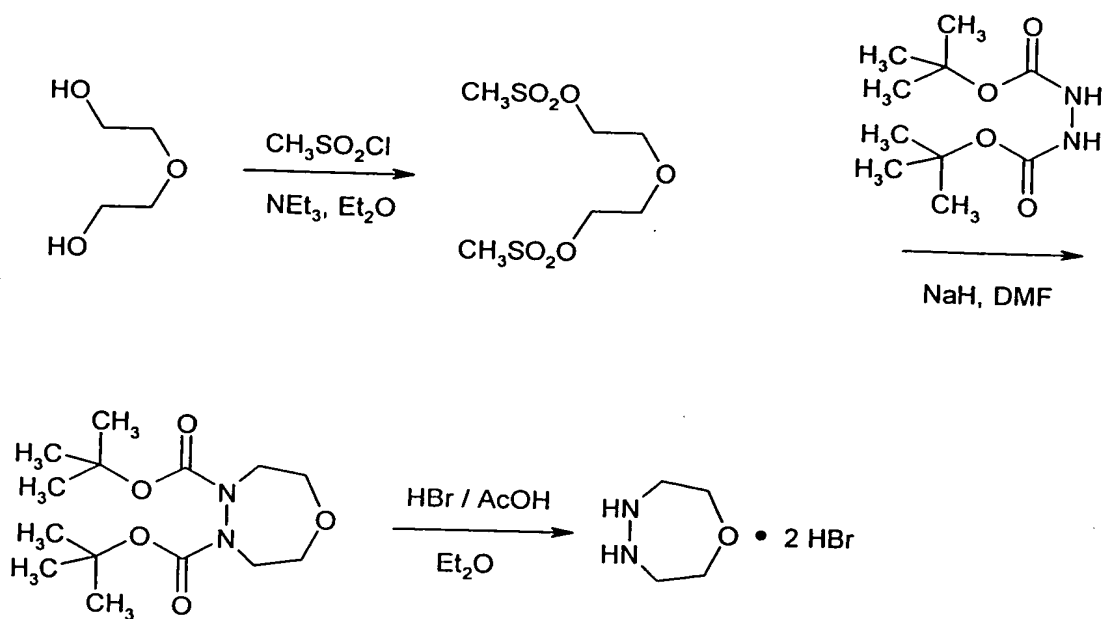
wherein R_{42} signifies hydrogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_6 -alkoxy, C_1 - C_6 -halogenalkoxy, benzyloxy, preferably hydrogen, methyl, methoxy, ethoxy, trichloroethoxy, *t*-butoxy or benzyloxy, is reacted in the presence of a base and an inert solvent with a compound of formula VII



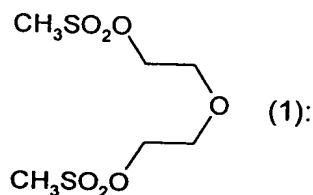
wherein Y signifies halogen, alkyl/aryl sulfonates $-\text{OSO}_2R_{43}$, preferably bromine, chlorine, iodine, mesylate ($R_{43} = \text{CH}_3$), triflate ($R_{43} = \text{CF}_3$) or tosylate ($R_{43} = p\text{-tolyl}$) and Z_1 , Z_2 and Z_3 are defined as given in formula I. In formula VII, the free valencies of groups Z_1 , Z_2 and Z_3 are each bonded to the group Y. Compounds of formulae VI and VII are known or may be prepared analogously to methods known to those skilled in the art.

Compounds of formula IV, wherein R_4 and R_5 together are a group Z_2

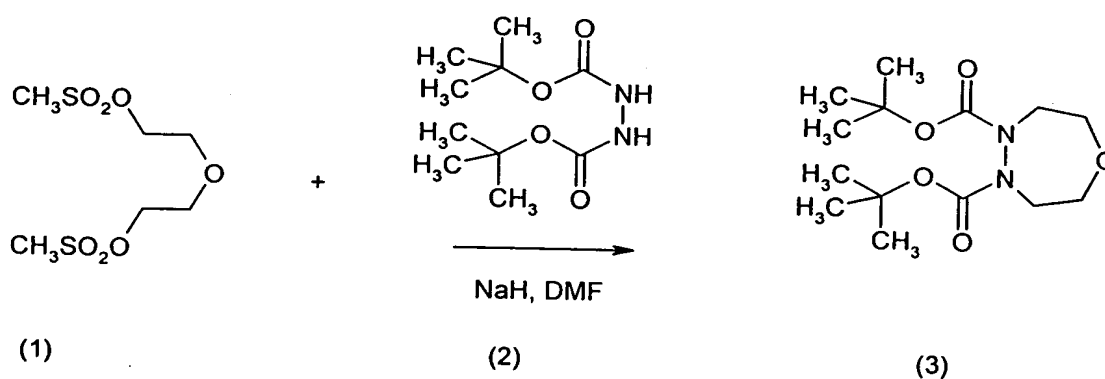
$-\text{C}-R_{14}(R_{15})-\text{C}-R_{16}(R_{17})-\text{O}-\text{C}-R_{18}(R_{19})-\text{C}-R_{20}(R_{21})-$ (Z_2), wherein R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} and R_{21} signify hydrogen, may be produced e.g. in accordance with the following reaction scheme:



The end products of formula I can be isolated in conventional manner by concentrating the reaction mixture and/or removing the solvent by evaporation and by recrystallising or triturating the solid residue in a solvent in which it is not readily soluble, typically an ether, an alkane, an aromatic hydrocarbon or a chlorinated hydrocarbon or by chromatography. Salts of compounds of formula I may be prepared in a known manner. Preparation methods of this kind are described for example in WO 96/21652.

Preparation Examples:Example P1: Preparation of

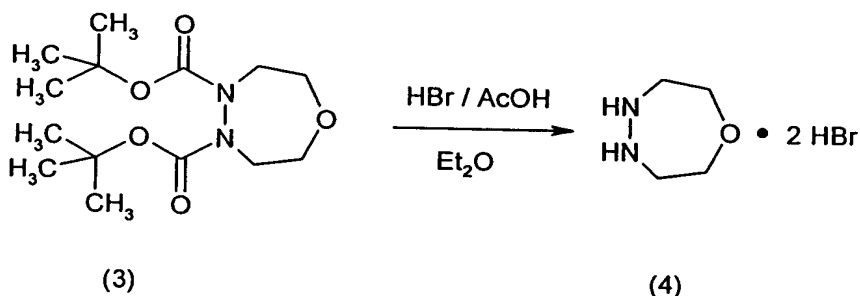
A solution of 177.6 g of methane sulfochloride in 400 ml of diethylether is added dropwise over the course of one hour to a solution, cooled to -10°C , of 80.6 g (0.76 mols) of diethylene glycol and 159.9 g (1.58 mols) of triethylamine in 1500 ml of diethylether, whereby the temperature is maintained at below 5°C . After stirring for 30 minutes at a temperature of 0°C , the cooling means is removed. After 2 hours, 12 ml of triethylamine and 12 ml of methane sulfochloride are added at a temperature of 20°C , and stirring continues for a further 4 hours. The white suspension obtained is subsequently added to a suction filter and the residue washed twice with 300 ml of diethylether. The filtration material is taken up in 2000 ml of ethyl acetate, the suspension stirred for 30 minutes at room temperature and filtration is effected again. The filtrate obtained is concentrated by evaporation and the residue used without further purification for the next reaction. 216.5 g of the desired crude product (1) are obtained in the form of white crystals.

Example P2:

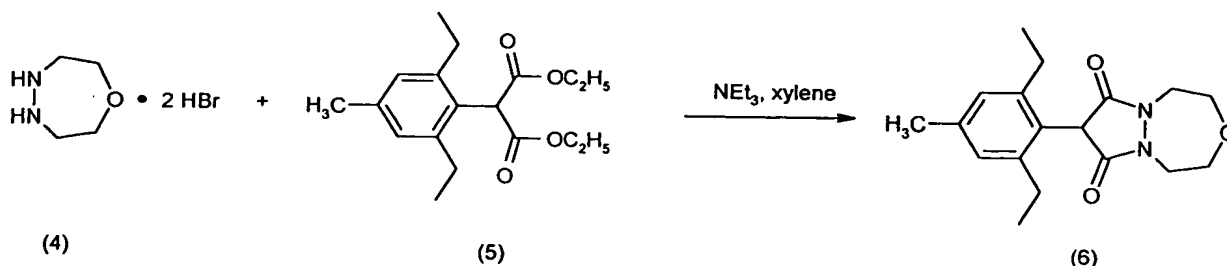
A solution of 68.78 g (0.30 mols) of (2) in 140 ml of dimethylformamide is added dropwise over the course of 30 minutes to a suspension, cooled to 5°C , of 23.9 g (0.60 mols) of 60% sodium hydride in 500 ml of dimethylformamide. The cooling means is removed and stirring is effected until the reaction mixture has reached a temperature of 20°C . Then, heating is effected for a short time to a temperature of 30 to 40°C in order to complete the removal of

hydrogen. After cooling to a temperature of 0 to 5°C, a solution of 80 g (0.305 mols) of **(1)** in 160 ml of dimethylformamide is added dropwise over the course of 30 minutes, whereby the temperature is maintained at 0 to 5°C. After removing the cooling means and stirring for 3 hours at room temperature, and also for 45 minutes at ca. 40°C, the reaction mixture is added to a mixture of saturated ammonium chloride solution, ice and tert.-butylmethyl ether, the phases are separated and subsequently the organic phase is washed twice with water. After drying the organic phase with sodium sulphate, concentrating by evaporation and further drying at a temperature of 40°C under vacuum, 92.2 g of **(3)** are obtained in the form of a slightly yellow oil. The crude product is used in the next reaction without further purification.

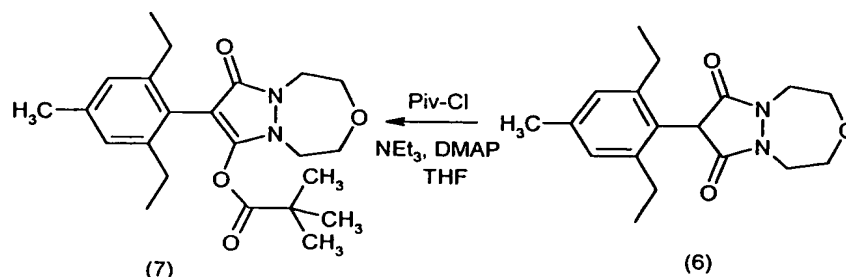
Example P3:



160.5 ml of a 33% solution of hydrogen bromide in glacial acetic acid is added dropwise over the course of 30 minutes to a solution, cooled to 0°C, of 92.2 g (0.305 mols) of **(3)** in 1200 ml of diethylether. After removing the cooling means and subsequently stirring for 22 hours at 20°C and for 27 hours under reflux, the white suspension obtained is added to a suction filter, washed with diethylether, and then the residue of filtration is dried over P₂O₅ under vacuum at a temperature of 50 to 60°C. The product **(4)** is obtained in a yield of 52.9 g in the form of a white solid.

Example P4:

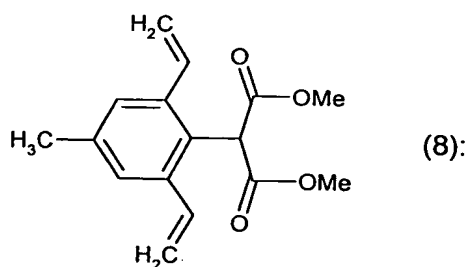
10.61 ml (76 mmols) of triethylamine are added to a suspension of 4.4 g (16.5 mmols) of **(4)** in 175 ml of xylene, and degassed (4 x vacuum/argon). The yellow suspension is subsequently heated to a temperature of 60°C and stirred for 3 hours. Then, 5.07 g (16.5 mmols) of **(5)** are added and heating effected to a bath temperature of 140°C, in order to continuously distill off the excess triethylamine and the resulting ethanol. After 3 hours, the reaction mixture is cooled to a temperature of 40°C and added to 100 ml of an ice/water mixture. The reaction mixture is rendered alkaline with aqueous 1N sodium hydroxide solution and the aqueous phase (contains the product) is washed twice with ethyl acetate. After twice washing back the organic phase with aqueous 1N sodium hydroxide solution, the aqueous phases are combined, the remaining xylene distilled off and the combined aqueous phases adjusted to pH 2-3 with 4N HCl whilst cooling. The precipitating product is added to a suction filter, the residue of filtration washed with water and briefly with hexane, and then the residue of filtration is dried in a vacuum at a temperature of 60°C over P₂O₅. 4.08 g of **(6)** solid are obtained with a melting point of 189-191°C (decomp.).

Example P5:

A catalytic amount of 4-dimethylaminopyridine is added to a solution, cooled to a temperature of 0°C, of 1 g (3.2 mmols) of **(6)** and 0.65 g (6.4 mmols) of triethylamine in 30 ml of tetrahydrofuran. Then, 0.49 g (4.1 mmols) of pivaloyl chloride are added dropwise.

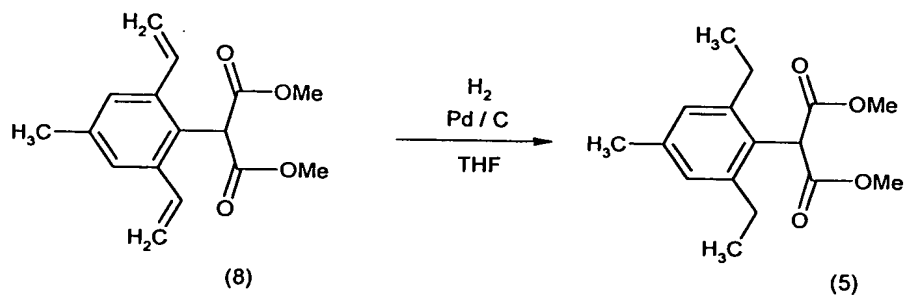
After stirring for 30 minutes at a temperature of 0°C, the cooling means is removed and stirring continues for 60 minutes. Subsequently, the reaction mixture is added to saturated aqueous sodium chloride solution and the organic phase is separated. The organic phase is dried over magnesium sulfate, filtered and concentrated by evaporation. After purification by chromatography and recrystallisation from diethylether, 1.07 g of **(7)** are obtained with a melting point of 122 to 123°C.

Example P6: Preparation of



To a solution of 20 g of 2-(2,6-dibromo-4-methylphenyl)-malonic acid dimethylester (known from WO 96/35664) (52.6 mmols) in 400 ml of toluene (3 x degassed, vacuum/argon) are added first of all 36.7 g (0.116 mmols) of tributylvinyl stannane and then 2 g of tetrakis-triphenylphosphine-palladium. The reaction mixture is then stirred for 9 hours at a temperature of 90 to 95°C. After filtration through Hyflo and concentrating on a rotary evaporator, the mixture is purified by chromatography to give 15.3 g of **(8)** in the form of a yellow oil, which is used in the next reaction without further purification.

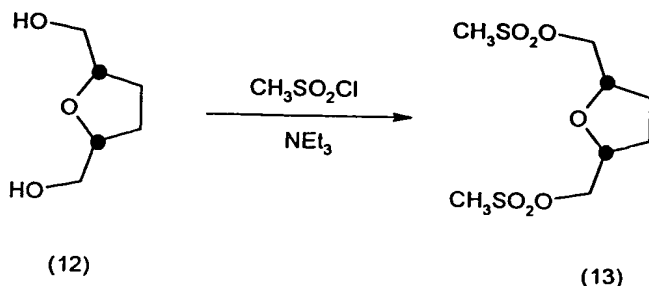
Example P7:



15.2 g of compound **(8)** obtained in example P6 are hydrogenated at a temperature of 20 to 25°C with hydrogen using a palladium catalyst (carbon as the carrier, 7 g 5% Pd/C) in

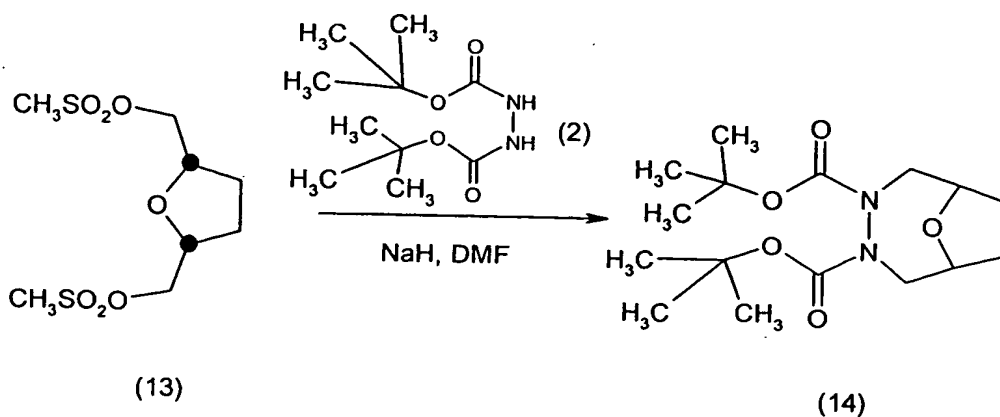
160 ml of tetrahydrofuran. When hydrogenation has ended, the product is filtered through Hyflo and the filtrate obtained is concentrated on a rotary evaporator. 13.7 g of **(5)** are obtained in the form of yellow crystals with a melting point of 47 to 49°C.

Example P8:



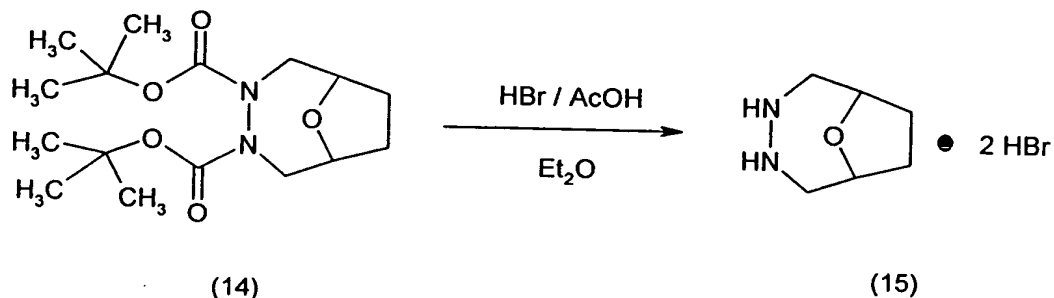
67.8 g (0.59 mols) of methane sulfochloride are added dropwise to a solution, cooled to 0-3°C, of 37.1 g (0.28 mols) of *cis*-2,5-bis(hydroxymethyl)tetrahydrofuran **(12)** and 65.3 g (0.65 mols) of triethylamine in 400 ml of methylene chloride, whereby the temperature is maintained below 7°C. Stirring is subsequently effected over night at a temperature of 20°C. The white suspension thus obtained is added to a suction filter, the residue washed with methylene chloride and the filtrate concentrated by evaporation. The residue is taken up in ethyl acetate, washed with water (2x) and with saturated aqueous sodium chloride solution (1x), dried (Na_2SO_4) and concentrated. 72.7 g of the dimesylate compound **(13)** are obtained as a crude oil, which is used in the next reaction without further purification. The educt **(12)** is known in literature: see e.g. K. Naemura et al., *Tetrahedron Asymmetry* **1993**, 4, 911-918.

Example P9:



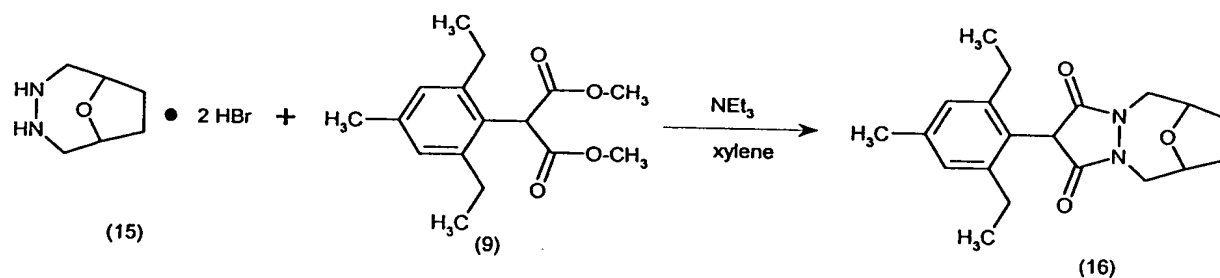
(14) is obtained as a crude brown oil in analogous manner to example P2, from 21.0 g (0.53 mols) of 60% NaH, 58.4 g (0.25 mols) of (2) and 72.5 g (0.25 mols) of dimesylate (13) in a total of 840 ml of dimethylformamide. After purification by chromatography, 53.7 g of pure compound (14) are obtained as a white solid with a melting point of 81 to 83°C.

Example P10:



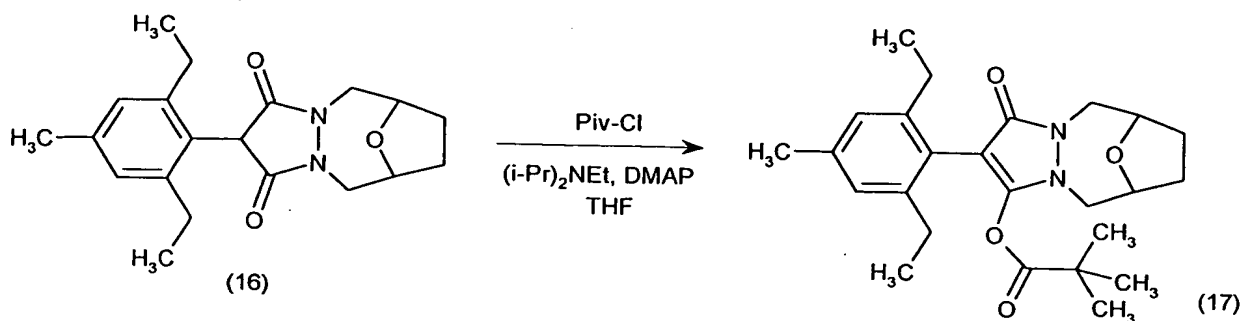
36.5 g of the bicyclic hydrazine (15) are obtained as a solid with a melting point of 262 to 264°C, in analogous manner to example P3, from 53.5 g (0.16 mols) of (14) in 800 ml of diethylether and 90 ml of a 33% solution of hydrogen bromide in conc. acetic acid.

Example P11:



29.7 g of compound (16) are obtained as a solid with a melting point of 287°C, analogously to example P4, from 0.105 mols of the malonate (9) and 30.4 g (0.105 mols) of the hydrazine (15).

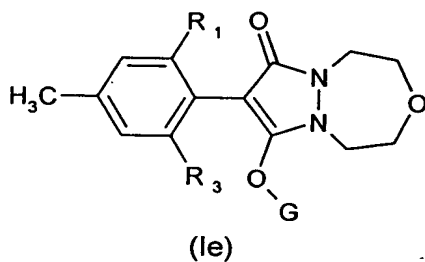
Example P12:



0.83 g of the pivaloyl ester **(17)** are obtained as a solid with a melting point of 141-143°C, analogously to example P9, from 1.1 g (3.2 mmols) of **(16)**.




If a formula is illustrated for the substituent G, then the left side of this formula is the connection point to the oxygen atom of the heterocycle. The remaining terminal valencies represent methyl groups.

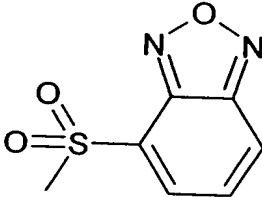
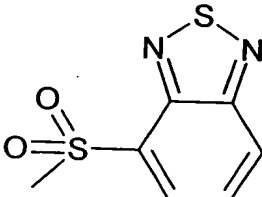
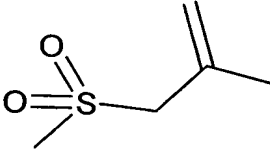
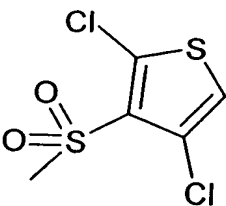
Table 1: Compounds of formula Ie:

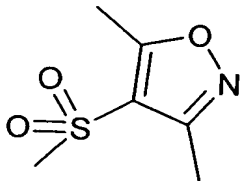
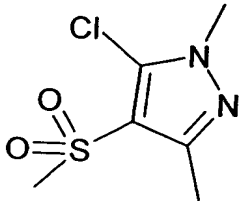


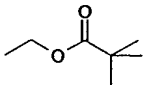
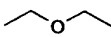
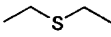

| Comp. No. | R ₁ | R ₃ | G | phys. data |
|-----------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|----------------|
| 1.001 | CH ₃ | OCH ₃ | H | |
| 1.002 | CH ₃ | OCH ₃ | C(O)C(CH ₃) ₃ | |
| 1.003 | CH ₃ | OCH ₃ | C(O)OCH ₂ CH ₃ | |
| 1.004 | CH ₂ CH ₃ | CH ₃ | H | m.p. 182-185°C |
| 1.005 | CH ₂ CH ₃ | CH ₃ | C(O)C(CH ₃) ₃ | m.p. 110-113°C |
| 1.006 | CH ₂ CH ₃ | CH ₃ | C(O)OCH ₂ CH ₃ | |
| 1.007 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | H | m.p. 189- |

| Comp. No. | R ₁ | R ₃ | G | phys. data |
|-----------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| 1.008 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | C(O)C(CH ₃) ₃ | 191°C
m.p. 122-124°C |
| 1.009 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | C(O)OCH ₂ CH ₃ | m.p. 114-116°C |
| 1.010 | CH=CH ₂ | CH ₃ | H | m.p. 165-170°C |
| 1.011 | CH=CH ₂ | CH ₃ | C(O)C(CH ₃) ₃ | m.p. 111-113°C |
| 1.012 | CH=CH ₂ | CH ₂ CH ₃ | H | |
| 1.013 | CH=CH ₂ | CH=CH ₂ | H | |
| 1.014 | CH=CH ₂ | CH=CH ₂ | C(O)C(CH ₃) ₃ | |
| 1.015 | C≡CH | CH ₃ | H | m.p. 179-184°C |
| 1.016 | C≡CH | CH ₃ | C(O)C(CH ₃) ₃ | m.p. 109-111°C |
| 1.017 | C≡CH | CH ₃ | C(O)OCH ₂ CH ₃ | |
| 1.018 | C≡CH | CH ₂ CH ₃ | H | m.p. 189-193°C |
| 1.019 | C≡CH | CH ₂ CH ₃ | C(O)C(CH ₃) ₃ | |
| 1.020 | C≡CH | CH ₂ CH ₃ | C(O)OCH ₂ CH ₃ | |
| 1.021 | C≡CH | C≡CH | H | m.p. 300°C |
| 1.022 | C≡CH | C≡CH | C(O)C(CH ₃) ₃ | m.p. 183-185°C |
| 1.023 | C≡CH | C≡CH | C(O)OCH ₂ CH ₃ | |
| 1.024 | C≡CH | CH=CH ₂ | H | |
| 1.025 | C≡CCH ₃ | CH ₃ | H | m.p. 179-181°C |
| 1.026 | C≡CCH ₃ | CH ₃ | C(O)C(CH ₃) ₃ | m.p. 128-129°C |
| 1.027 | C≡CCH ₃ | CH ₃ | C(O)OCH ₂ CH ₃ | |
| 1.028 | C≡CCH ₃ | CH ₂ CH ₃ | H | |

| Comp. No. | R ₁ | R ₃ | G | phys. data |
|-----------|---|-------------------------------------|---|----------------|
| 1.029 | $\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ | CH_2CH_3 | $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | |
| 1.030 | $\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ | $\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ | H | |
| 1.031 | $\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ | $\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ | $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | |
| 1.032 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | CH_3 | H | m.p. 136-138°C |
| 1.033 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | CH_3 | $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | m.p. 65-67°C |
| 1.034 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | CH_3 | $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ | |
| 1.035 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | CH_2CH_3 | H | |
| 1.036 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | H | |
| 1.037 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | |
| 1.038 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ | |
| 1.039 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | $\text{C}\equiv\text{CH}$ | H | |
| 1.040 | $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | CH_3 | H | m.p. 214-216°C |
| 1.041 | $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | CH_3 | $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | m.p. 148-151°C |
| 1.042 | $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | CH_2CH_3 | H | |
| 1.043 | $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $\text{C}\equiv\text{CH}$ | H | |
| 1.044 |  | CH_3 | H | |
| 1.045 |  | CH_2CH_3 | H | |
| 1.046 |  | $\text{C}\equiv\text{CH}$ | H | |
| 1.047 | $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | CH_3 | H | |
| 1.048 | $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | CH_2CH_3 | H | |
| 1.049 | $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | $\text{C}\equiv\text{CH}$ | H | |
| 1.050 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$
H_3 | CH_3 | H | |
| 1.051 | $\text{CH}_3\text{O}-$ | CH_2CH_3 | H | |
| 1.052 | $\text{CH}_3\text{O}-$ | CH_2CH_3 | $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | |
| 1.053 | CH_2CH_3 | CH_2CH_3 | $\text{SO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | |

| Comp. No. | R ₁ | R ₃ | G | phys. data |
|-----------|---------------------------------|---------------------------------|--|-------------|
| 1.054 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH ₃ | crystalline |
| 1.055 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH(CH ₃) ₂ | |
| 1.056 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CF ₃ | |
| 1.057 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH ₂ CH ₃ | |
| 1.058 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | wax |
| 1.059 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH ₂ CH ₂ Cl | |
| 1.060 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH=CH ₂ | wax |
| 1.061 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH ₂ CH ₂ Br | |
| 1.062 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ |  | F.:204-205 |
| 1.063 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ |  | F.:203-204 |
| 1.064 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ -benzyl | F.:157-158 |
| 1.065 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ |  | wax |
| 1.066 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl | wax |
| 1.067 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ |  | F.: 126 |

| Comp. No. | R ₁ | R ₃ | G | phys. data |
|-----------|--------------------------------------|---------------------------------|--|----------------|
| 1.068 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ |  | F.: 146 |
| 1.069 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ |  | F.: 82-85 |
| 1.070 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH ₂ CH=CH ₂ | |
| 1.071 | C≡CH | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH ₃ | |
| 1.072 | C≡CH | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH(CH ₃) ₂ | |
| 1.073 | C≡CH | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH ₂ CH ₂ Cl | |
| 1.074 | C≡CH | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CF ₃ | |
| 1.075 | C≡CH | CH ₂ CH ₃ | SO ₂ CH=CH ₂ | |
| 1.076 | C≡CH | OCH ₃ | -H | m.p. 202-204 |
| 1.077 | C≡CH | OCH ₃ | C(O)C(CH ₃) ₃ | m.p. 204-206 |
| 1.078 | C≡CSi(CH ₃) ₃ | OCH ₃ | C(O)C(CH ₃) ₃ | m.p. 169-171 |
| 1.079 | C≡CSi(CH ₃) ₃ | OCH ₃ | -H | m.p. 173-174 |
| 1.080 | Br | OCH ₃ | -H | m.p. 217-219 |
| 1.081 | Br | OCH ₃ | C(O)C(CH ₃) ₃ | m.p. 173-175 |
| 1.082 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | C(O)C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃ | m.p. 122-124°C |
| 1.083 | CH ₂ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | CON(CH ₂ CH ₃) ₂ | m.p. 82-84 |
| 1.084 | CH ₂ CH ₃ | C(O)CH ₃ | C(O)C(CH ₃) ₂ | m.p. 138- |

| Comp. No. | R ₁ | R ₃ | G | phys. data |
|-----------|---------------------------------|---------------------|---|------------|
| | | | CH ₂ CH ₃ | 139°C |
| 1.085 | CH ₂ CH ₃ | C(O)CH ₃ |  | |
| 1.086 | CH ₂ CH ₃ | C(O)CH ₃ |  | |
| 1.087 | CH ₂ CH ₃ | C(O)CH ₃ |  | |
| 1.088 | CH ₂ CH ₃ | C(O)CH ₃ |  | |

The invention also relates to a method for the selective control of weeds in crops of cultivated plants, which comprises treating the cultivated plants, the seeds or seedlings or the crop area thereof, with a) a herbicidally effective amount of a herbicide of formula I, b) a herbicidally synergistic amount of at least one herbicide selected from the classes of phenoxy-phenoxypropionic acids, hydroxylamines, sulfonylureas, imidazolinones, pyrimidines, triazines, ureas, PPO, chloroacetanilides, phenoxyacetic acids, triazinones, dinitroanilines, azinones, carbamates, oxyacetamides, thiolcarbamates, azole-ureas, benzoic acids, anilides, nitriles, triones and sulfonamides, as well as the herbicides amitrol, benfuresate, bentazone, cinmethylin, clomazone, chlorypyralid, difenzoquat, dithiopyr, ethofumesate, flurochloridone, indanofane, isoxaben, oxaziclomefone, pyridate, pyridafol, quinchlorac, quinmerac, tridiphane, flamprop and glufosinate; and optionally c) to antagonise the herbicide, an antidotally effective amount of a safener selected from cloquintocet, an alkali, alkaline earth, sulfonium or ammonium cation of cloquintocet, or cloquintocet-mexyl, mefenpyr, an alkali, alkaline earth, sulfonium or ammonium cation of mefenpyr or mefenpyr-diethyl; and/or d) an additive comprising an oil of vegetable or animal origin, a mineral oil, the alkylesters thereof or mixtures of these oils and oil derivatives.

The cultivated plants which may be protected against the harmful action of the above-mentioned herbicides by the safeners cloquintocet, an alkali, alkaline earth, sulfonium or ammonium cation of cloquintocet, or cloquintocet-mexyl, mefenpyr, an alkali, alkaline earth, sulfonium or ammonium cation of mefenpyr, or mefenpyr-diethyl, are in particular cereals, cotton, soya, sugar beet, sugar cane, plantations, rape, maize and rice, especially maize and cereals. Crops will also be understood to mean those crops that have been made tolerant to

herbicides or classes of herbicides by conventional breeding or genetic engineering methods.

The weeds to be controlled may be both dicot weeds, and preferably monocot weeds, for example the monocot weeds *Avena*, *Agrostis*, *Phalaris*, *Lolium*, *Bromus*, *Alopecurus*, *Setaria*, *Digitaria*, *Brachiaria*, *Echinochloa*, *Panicum*, *Sorghum hal./bic.*, *Rottboellia*, *Cyperus*, *Brachiaria*, *Echinochloa*, *Scirpus*, *Monochoria*, and *Sagittaria* and the dicot weeds *Sinapis*, *Chenopodium*, *Stellaria*, *Galium*, *Viola*, *Veronica*, *Matricaria*, *Papaver*, *Solanum*, *Abutilon*, *Sida*, *Xanthium*, *Amaranthus*, *Ipomoea* and *Chrysanthemum*.

Crop areas will be understood as meaning the areas already under cultivation with the cultivated plants or seeds thereof, as well as the areas intended for cropping with said cultivated plants.

Depending on the end use, a safener according to the invention can be used for pretreating seeds of the crop plants (dressing of seeds or seedlings) or it can be incorporated in the soil before or after sowing. It can, however, also be applied by itself alone or together with the herbicide and the oil additive postemergence. Treatment of the plant or the seeds with the safener can therefore in principle be carried out irrespective of the time of application of the herbicide. Treatment of the plant can, however, also be carried out by simultaneous application of the herbicide, oil additive and safener (e.g. as tank mixture). The concentration of safener with respect to the herbicide will depend substantially on the mode of application. Where a field treatment is carried out either by using a tank mixture with a combination of safener and herbicide or by separate application of safener and herbicide, the ratio of herbicide to safener will usually be from 100:1 to 1:10, preferably 20:1 to 1:1. In field treatment it is usual to apply 0.001 to 1.0 kg/ha, preferably 0.001 to 0.25 kg/ha, of safener.

The concentration of herbicide is usually in the range from 0.001 to 2 kg/ha, but will preferably be from 0.005 to 1 kg/ha.

In the composition of the invention, the compound of formula I is present in relation to the second herbicide in a weight ratio of 1 : 100 to 1000 : 1.

In the composition according to the invention, the application rates of oil additive are as a rule between 0.01 and 2% based on the spray mixture. For example, the oil additive can be added to the spray tank in the desired concentration after preparation of the spray mixture.

Preferred oil additives contain an oil of vegetable origin, for example rapeseed oil or sunflower oil, alkyl esters of oils of vegetable origin, for example the methyl derivatives, or mineral oils.

Particularly preferred oil additives contain alkylesters of higher fatty acids (C_8 - C_{22}), especially the methyl derivatives of C_{12} - C_{18} fatty acids, for example the methylesters of lauric acid, palmitic acid and oleic acid. These esters are known as methyl laurate (CAS-111-82-0), methyl palmitate (CAS-112-39-0) and methyl oleate (CAS-112-62-9).

The application and efficacy of the oil additives can be improved by combining them with surface-active substances, such as non-ionic, anionic or cationic surfactants. Examples of suitable anionic, non-ionic, and cationic surfactants are listed in WO 97/34485 on pages 7 and 8.

Preferred surface-active substances are anionic surfactants of the dodecylbenzene sulfonate type, especially the calcium salts thereof, as well as non-ionic surfactants of the fatty alcohol ethoxylate type. Especially preferred are ethoxylated C_{12} - C_{22} -fatty alcohols with a degree of ethoxylation of between 5 and 40. Examples of commercially available, preferred surfactants are the Genapol types (Clariant AG, Muttenz, Switzerland).

The concentration of surface-active substances in relation to the total additive is in general between 1 and 30% by weight.

Examples of oil additives, which comprise mixtures of oils or mineral oils, or the derivatives thereof, with surfactants, are Edenor ME SU®, Emery 2231® (Henkel Tochtergesellschaft Cognis GMBH, DE), Turbocharge® (Zeneca Agro, Stoney Creek, Ontario, CA) or, most preferably, Actipron® (BP Oil UK Limited, GB).

Furthermore, the addition of an organic solvent to the oil additive/surfactant mixture can effect a further increase in efficacy. Suitable solvents are for example the Solvesso® (ESSO) or Aromatic Solvent® (Exxon Corporation) types.

The concentration of such solvents may be from 10 to 80% by weight of the total weight.

Oil additives of this kind, which are also described for example in US-A-4.834.908, are particularly preferred for the composition according to the invention. A most particularly preferred oil additive is known under the name MERGE® which can be obtained from the BASF Corporation and is basically described for example in US-A-4.834.908 in column 5, as example COC-1. A further preferred oil additive according to the invention is SCORE® (Novartis Crop Protection Canada).

The compositions of this invention are suitable for all methods of application commonly used in agriculture, including preemergence application, postemergence application and seed dressing.

For seed dressing, 0.001 to 10 g of safener/kg of seeds, preferably 0.05 to 6 g of safener/kg of seeds, is usually applied. If the safener is used in liquid form shortly before sowing to effect soaking, then it is preferred to use safener solutions that contain the active ingredient in a concentration of 1 to 10000 ppm, preferably of 10 to 1000 ppm.

For application, it is preferred to process the safeners according to the invention, or mixtures of the safeners and the herbicides and the oil additives, conveniently together with the customary assistants of formulation technology to formulations, typically to emulsifiable concentrates, coatable pastes, directly sprayable or dilutable solutions, dilute emulsions, wettable powders, soluble powders, dusts, granulates or microcapsules.

Such formulations are described, for example, in WO 97/34485 on pages 9 to 13. The formulations are prepared in known manner, conveniently by homogeneously mixing and/or grinding the active ingredients with liquid or solid formulation assistants, typically solvents or solid carriers. Surface-active compounds (surfactants) may additionally be used for preparing the formulations. Solvents and solid carriers that are suitable for this purpose are described in WO 97/34485 on page 6.

Depending on the herbicide of formula I to be formulated, suitable surface-active compounds are non-ionic, cationic and/or anionic surfactants and surfactant mixtures having good emulsifying, dispersing and wetting properties. Examples of suitable anionic, non-ionic, and

cationic surfactants are listed in WO 97/34485 on pages 7 and 8. Also the surfactants customarily for the art of formulation and described, *inter alia*, in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch" (Handbook of Surfactants), Carl Hanser Verlag, Munich/Vienna, 1981, and M. and J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81 are suitable for manufacture of the herbicides according to the invention.

The herbicidal compositions will usually contain from 0.1 to 99% by weight, preferably from 0.1 to 95% by weight, of compound mixture of the compound of formula I, the second synergistically active herbicide and optionally the safeners according to the invention, 0 to 2% by weight of the oil additive according to the invention, from 1 to 99.9% by weight of a solid or liquid formulation assistant, and from 0 to 25% by weight, preferably from 0.1 to 25% by weight, of a surfactant. Whereas it is customarily preferred to formulate commercial products as concentrates, the end user will normally use dilute formulations.

The compositions may also contain further ingredients, such as: stabilisers, e.g. where appropriate epoxidised vegetable oils (epoxidised coconut oil, rapeseed oil, or soybean oil); antifoams, typically silicone oil; preservatives; viscosity regulators; binders; tackifiers; as well as fertilisers or other chemical agents. Different methods and techniques may suitably be used for applying the safeners according to the invention or compositions containing them for protecting cultivated plants from the harmful effects of herbicides of formula I, conveniently the following:

i) Seed dressing

a) Dressing the seeds with a wettable powder formulation of the active ingredient of the safeners according to the invention by shaking in a vessel until uniformly distributed on the surface of the seeds (dry treatment), In this instance, approximately 1 to 500 g of active ingredient of the safeners according to the invention (4 g to 2 kg of wettable powder) is used per 100 kg of seeds.

b) Dressing seeds with an emulsifiable concentrate of the safeners according to the invention by method a) (wet treatment).

c) Dressing by immersing the seeds in a mixture containing 100–1000 ppm of safeners according to the invention for 1 to 72 hours and where appropriate subsequently drying them (seed soaking).

In keeping with the natural environment, the preferred method of application is either seed dressing or treatment of the germinated seedlings, because the safener treatment is fully concentrated on the target crop. Usually 1 to 1000 g, preferably 5 to 250 g, of safener is used per 100 kg of seeds. However, depending on the method employed, which also permits the use of other chemical agents or micronutrients, the concentrations may deviate above or below the indicated limit values (repeat dressing).

ii) Application as a tank mixture

A liquid formulation of a mixture of safener and herbicide (reciprocal ratio from 20:1 to 1:100) is used, the concentration of herbicide being from 0.005 to 5.0 kg/ha. The oil additive may be added to the tank mixture in an amount of preferably 0.01 to 2% by weight. This tank mixture is applied before or after sowing.

iii) Application in the furrow

The safener formulated as emulsifiable concentrate, wettable powder or granulate is applied to the open furrow in which the seeds have been sown. After covering the furrow, the herbicide is applied pre-emergence in conventional manner, optionally in combination with the oil additive.

iv) Controlled release of compound

A solution of the safener is applied to a mineral granular carrier or to a polymerised granulate (urea/formaldehyde) and then dried. A coating can then be applied (coated granules) that allows the active ingredient to be released at a controlled rate over a specific period of time.

Particularly preferred formulations are made up as follows:

% = percent by weight; compound mixture means the mixture of compound of formula I with the synergistically active second herbicide and optionally with the safeners according to the invention and/or the oil additives)

Emulsifiable concentrates:

Compound mixture: 1 to 90 %, preferably 5 to 20 %
 surfactant: 1 to 30 %, preferably 10 to 20 %
 liquid carrier: 5 to 94 %, preferably 70 to 85 %

Dusts:

Compound mixture: 0.1 to 10 %, preferably 0.1 to 5 %
 solid carrier: 99.9 to 90 %, preferably 99.9 to 99 %

Suspension concentrates:

Compound mixture: 5 to 75 %, preferably 10 to 50 %
 water: 94 to 24 %, preferably 88 to 30 %
 surfactant: 1 to 40 %, preferably 2 to 30 %

Wettable powders:

Compound mixture: 0.5 to 90 %, preferably 1 to 80 %
 surfactant: 0.5 to 20 %, preferably 1 to 15 %
 solid carrier: 5 to 95 %, preferably 15 to 90 %

Granulates:

Compound mixture: 0.1 to 30 %, preferably 0.1 to 15 %
 solid carrier: 99.5 to 70 %, preferably 97 to 85 %

The invention is illustrated by the following non-limitative Examples.

Formulation examples for mixtures of herbicides and, where appropriate, safeners and oil additive (% = percent by weight)

| <u>F1. Emulsifiable concentrates</u> | a) | b) | c) | d) |
|---|------|------|------|------|
| compound mixture | 5 % | 10 % | 25 % | 50 % |
| calcium dodecylbenzene sulphonate | 6 % | 8 % | 6 % | 8 % |
| polyethoxylated castor oil
(36 mol EO) | 4 % | - | 4 % | 4 % |
| octylphenol polyglycol ether
(7-8 mol EO) | - | 4 % | - | 2 % |
| cyclohexanone | - | - | 10 % | 20 % |
| aromatic hydrocarbon
mixture C ₉ -C ₁₂ | 85 % | 78 % | 55 % | 16 % |



Emulsions of any desired concentration can be prepared by diluting such concentrates with water.

F2. Solutions

| | a) | b) | c) | d) |
|--|------|------|------|------|
| compound mixture | 5 % | 10 % | 50 % | 90 % |
| 1-methoxy-3-(3-methoxy-propoxy)-propane | - | 20 % | 20 % | - |
| polyethylene glycol (MW 400) | 20 % | 10 % | - | - |
| N-Methyl-2-pyrrolidone | - | - | 30 % | 10 % |
| aromatic hydrocarbon mixture C ₉ -C ₁₂ | 75 % | 60 % | - | - |

The solutions are suitable for use in the form of microdrops.

F3. Wettable powders

| | a) | b) | c) | d) |
|---|------|------|------|------|
| compound mixture | 5 % | 25 % | 50 % | 80 % |
| sodium ligninsulphonate | 4 % | - | 3 % | - |
| sodium lauryl sulphate | 2 % | 3 % | - | 4 % |
| sodium diisobutyl naphthalene sulfonate | - | 6 % | 5 % | 6 % |
| octylphenol polyglycol ether (7-8 mol EO) | - | 1 % | 2 % | - |
| highly dispersed silicic acid | 1 % | 3 % | 5 % | 10 % |
| kaolin | 88 % | 62 % | 35 % | - |

The compound is thoroughly mixed with the adjuvants and this mixture is ground in a suitable mill to give wettable powders which can be diluted with water to give suspensions of any desired concentration.

F4. Coated granulates

| | a) | b) | c) |
|---------------------------------|--------|------|------|
| compound mixture | 0.1 % | 5 % | 15 % |
| highly dispersed silicic acid | 0.9 % | 2 % | 2 % |
| Inorganic carrier (AE 0.1-1 mm) | 99.0 % | 93 % | 83 % |

such as CaCO₃ or SiO₂

The compound mixture is dissolved in methylene chloride, the solution is sprayed on to the carrier, and the solvent is removed under vacuum.

F5. Coated granulates

| | a) | b) | c) |
|------------------------------|-------|-----|------|
| compound mixture | 0.1 % | 5 % | 15 % |
| polyethylene glycol (MW 200) | 1.0 % | 2 % | 3 % |

| | | | |
|-------------------------------|--------|------|------|
| highly dispersed silicic acid | 0.9 % | 1 % | 2 % |
| inorganic carrier | 98.0 % | 92 % | 80 % |

(Δ 0.1–1 mm)

such as CaCO_3 or SiO_2

The finely ground active substance is uniformly applied in a mixer to the carrier moistened with polyethylene glycol. Non-dusty coated granulates are obtained in this manner.

F6. Extruder granulates

| | a) | b) | c) | d) |
|-------------------------|--------|------|------|------|
| compound mixture | 0.1 % | 3 % | 5 % | 15 % |
| sodium ligninsulphonate | 1.5 % | 2 % | 3 % | 4 % |
| carboxymethylcellulose | 1.4 % | 2 % | 2 % | 2 % |
| kaolin | 97.0 % | 93 % | 90 % | 79 % |

The active ingredient is mixed and ground with the adjuvants, and the mixture is moistened with water. This mixture is extruded and then dried in a stream of air.

F7. Dusts

| | a) | b) | c) |
|------------------|--------|------|------|
| compound mixture | 0.1 % | 1 % | 5 % |
| talc | 39.9 % | 49 % | 35 % |
| kaolin | 60.0 % | 50 % | 60 % |

Ready-to-use dusts are obtained by mixing the active ingredient with the carriers and grinding on a suitable mill.

F8. Suspension concentrates

| | a) | b) | c) | d) |
|---|-------|-------|-------|-------|
| compound mixture | 3 % | 10 % | 25 % | 50 % |
| ethylene glycol | 5 % | 5 % | 5 % | 5 % |
| nonylphenol polyglycol ether
(15 mol EO) | - | 1 % | 2 % | - |
| sodium ligninsulphonate | 3 % | 3 % | 4 % | 5 % |
| carboxymethylcellulose | 1 % | 1 % | 1 % | 1 % |
| 37% aqueous formaldehyde
solution | 0.2 % | 0.2 % | 0.2 % | 0.2 % |
| silicone oil emulsion | 0.8 % | 0.8 % | 0.8 % | 0.8 % |
| water | 87 % | 79 % | 62 % | 38 % |

The finely ground active substance is intimately mixed with the adjuvants. In this way, a suspension concentrate is obtained from which suspensions of any desired concentration can be prepared by dilution with water.

It is often expedient to formulate herbicides (optionally in combination with the oil additive) and the safeners separately and not to combine them until shortly before application in the applicator in the desired mixing ratio in the form of a "tank mix" in water. The herbicides and the safener may also be formulated individually and combined shortly before application in the applicator in the desired mixing ratio in the form of a "tank mix" in water, and then to add the oil additive.

The selective herbicidal action of the compositions according to the invention is depicted in the following examples.

Biological Examples

Example B1: Postemergence test:

The test plants are raised in pots under greenhouse conditions until reaching a post-application stage. Standard soil is used as the growing medium. In a post-emergence stage, the herbicides are applied to the test plants both on their own and in a mixture with safeners and/or oil additives, or are applied to crop plants raised from seed previously dressed with safeners. They are applied as an emulsion [prepared from an emulsion concentrate (example F1, c)] of the test substances. The rates of application depend on the optimum dosages determined under field or greenhouse conditions. Evaluation of the tests is made after 2 to 4 weeks (% action = completely dead; 0% action = no phytotoxic action). The oil additive used is ACTIPRON® in a concentration of 0.5% by weight of the spray liquor.

| Compound mixture | concentration in g/ha | phytotoxic action
on <i>Alopecurus</i> in % |
|---|-----------------------|--|
| Clodinafop-propargyl +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 40 + 10 | 40 |
| comp. no. 1.007 +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 15 + 3.75 | 0 |
| comp. no. 1.007 +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 30 + 7.5 | 0 |



1

2

3

4

5

6

7

| Compound mixture | concentration in g/ha | phytotoxic action
on <i>Alopecurus</i> in % |
|--|-----------------------|--|
| comp. no. 1.007 +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 45 + 11.25 | 0 |
| comp. no. 1.007 +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 60 + 15 | 0 |
| comp. no. 1.007 +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 125 + 31.25 | 40 |
| comp. no. 1.007 +
Clodinafop-propargyl +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 15 + 15 + 3.75 | 92 |
| comp. no. 1.007 +
Clodinafop-propargyl +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 15 + 20 + 5 | 96 |
| comp. no. 1.007 +
Clodinafop-propargyl +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 30 + 15 + 7.5 | 94 |
| comp. no. 1.007 +
Clodinafop-propargyl +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 30 + 20 + 7.5 | 96 |
| comp. no. 1.007 +
Clodinafop-propargyl +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 45 + 15 + 11.25 | 92 |
| comp. no. 1.007 +
Clodinafop-propargyl +
Cloquintocet-mexyl + | 45 + 20 + 11,25 | 96 |

| Compound mixture | concentration in g/ha | phytotoxic action
on <i>Alopecurus</i> in % |
|--|-----------------------|--|
| ACTIPRON® | | |
| comp. no. 1.007 +
Clodinafop-propargyl +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 60 + 15 + 15 | 98 |
| comp. no. 1.007 +
Clodinafop-propargyl +
Cloquintocet-mexyl +
ACTIPRON® | 60 + 20 + 15 | 99 |

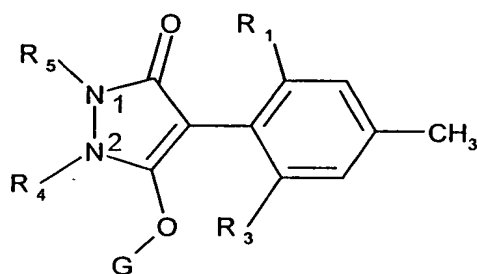
The tests show that the herbicide component Clodinafop-propargyl in combination with the safener Cloquintocet-mexyl and the oil additive ACTIPRON® achieve herbicidal action of only 40% on *Alopecurus* with a total application rate of herbicide/safener of 40 g/ha. The compound of formula I (no. 1.007) in combination with the safener Cloquintocet-mexyl and the oil additive ACTIPRON® achieve no herbicidal action at all on *Alopecurus* at 4 tested application rates, and only 40% with the highest application rate (125 + 31.25 g/ha). Surprisingly, the combination according to the invention of the herbicide of formula I (no. 1.007) with Clodinafop-propargyl, the safener Cloquintocet-mexyl and the oil additive ACTIPRON® is, however, in a position to almost totally eradicate *Alopecurus* at all the tested application rates (92 to 99% action).

A similar effect is observed if the oil additive MERGE® is used instead of ACTIPRON®.

What is claimed is:

1. A selective herbicidal composition comprising, in addition to customary inert formulation assistants, as the active ingredient a mixture of

a) a herbicidally effective amount of a compound of formula I



(I)

wherein

R₁ and R₃ independently of one another are halogen, nitro, cyano, C₁-C₄-alkyl, C₂-C₄-alkenyl, C₂-C₄-alkinyl, C₁-C₄-halogenalkyl, C₂-C₆-halogenalkenyl, C₃-C₆-cycloalkyl, halogen-substituted C₃-C₆-cycloalkyl, C₂-C₆-alkoxyalkyl, C₂-C₆-alkylthioalkyl, hydroxy, mercapto, C₁-C₆-alkoxy, C₃-C₆-alkenyloxy, C₃-C₆-alkinyloxy, carbonyl, carboxyl, C₁-C₄-alkylcarbonyl, C₁-C₄-hydroxyalkyl, C₁-C₄-alkoxycarbonyl, C₁-C₄-alkylthio, C₁-C₄-alkylsulfinyl, C₁-C₄-alkylsulfonyl, amino, C₁-C₄-alkylamino or di-(C₁-C₄-alkyl)-amino;

R₄ and R₅ together signify a group

-C-R₆(R₇)-O-C-R₈(R₉)-C-R₁₀(R₁₁)-C-R₁₂(R₁₃)- (Z₁),

-C-R₁₄(R₁₅)-C-R₁₆(R₁₇)-O-C-R₁₈(R₁₉)-C-R₂₀(R₂₁)- (Z₂), or

-C-R₂₂(R₂₃)-C-R₂₄(R₂₅)-C-R₂₆(R₂₇)-O-C-R₂₈(R₂₉)-; (Z₃);

wherein R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆, R₂₇, R₂₈, and R₂₉ independently of one another are hydrogen, halogen, C₁-C₄-alkyl or C₁-C₄-halogenalkyl, whereby an alkylene ring, which together with the carbon atoms of groups Z₁, Z₂ or Z₃ contains 2 to 6 carbon atoms and may be interrupted by oxygen, may be either anellated or spiro-linked to the carbon atoms of groups Gruppen Z₁, Z₂ or Z₃;

G is hydrogen, -C(X₁)-R₃₀, -C(X₂)-X₃-R₃₁, -C(X₄)-N(R₃₂)-R₃₃, -SO₂-R₃₄, an alkaline, alkaline earth, sulfonium or ammonium cation or -P(X₅)(R₃₅)-R₃₆ or -CH₂-X₆-R₃₇;

X₁, X₂, X₃, X₄, X₅ and X₅ independently of one another, are oxygen or sulfur;

R₃₀, R₃₁, R₃₂ und R₃₃ independently of one another, are hydrogen,

C₁-C₁₀-alkyl, C₁-C₁₀-halogenalkyl, C₁-C₁₀-cyanoalkyl, C₁-C₁₀-nitroalkyl, C₁-C₁₀-aminoalkyl, C₁-C₅-alkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-dialkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇-cycloalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₁₀-alkoxy-alkyl, C₄-C₁₀-alkenyloxy-alkyl, C₄-C₁₀-alkynyloxy-alkyl, C₂-C₁₀-alkylthio-alkyl, C₁-C₅-alkylsulfoxyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkylsulfonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-alkylideneamino-oxy-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkylcarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkoxycarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-amino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-dialkylamino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkylcarbonylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-alkylcarbonyl-(C₁-C₅-alkyl)-aminoalkyl, C₃-C₆-trialkylsilyl-C₁-C₅-alkyl, phenyl-C₁-C₅-alkyl, heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, phenoxy-C₁-C₅-alkyl, heteroaryloxy-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-alkenyl, C₂-C₅-halogenalkenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, phenyl; or phenyl substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; or heteroaryl or heteroaryl-amino; heteroaryl-amino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; diheteroaryl-amino, diheteroaryl-amino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; phenyl-amino, phenyl-amino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; diphenyl-amino, diphenyl-amino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; C₃-C₇-cycloalkyl-amino, C₃-C₇-cycloalkyl-amino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; di-C₃-C₇-cycloalkyl-amino, di-C₃-C₇-cycloalkyl-amino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; C₃-C₇-cycloalkoxy or C₃-C₇-cycloalkoxy substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro;

R₃₄, R₃₅ and R₃₆ are hydrogen, C₁-C₁₀-alkyl, C₁-C₁₀-halogenalkyl, C₁-C₁₀-cyanoalkyl, C₁-C₁₀-nitroalkyl, C₁-C₁₀-aminoalkyl, C₁-C₅-alkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-dialkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇-cycloalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₁₀-alkoxy-alkyl, C₄-C₁₀-alkenyloxy-alkyl, C₄-C₁₀-alkynyloxy-alkyl, C₂-C₁₀-alkylthio-alkyl, C₁-C₅-alkylsulfoxyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkylsulfonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-alkylideneamino-oxy-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkylcarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkoxycarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-amino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-dialkylamino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkylcarbonylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-alkylcarbonyl-(C₁-C₅-alkyl)-aminoalkyl, C₃-C₆-trialkylsilyl-C₁-C₅-alkyl, phenyl-C₁-C₅-alkyl, heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, phenoxy-C₁-C₅-alkyl, heteroaryloxy-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-alkenyl, C₂-C₅-halogenalkenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, phenyl; or phenyl substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; or heteroaryl or heteroaryl-amino; heteroaryl-amino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen,

cyano or nitro; diheteroaryl amino, diheteroaryl amino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; phenyl amino, phenyl amino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; diphenyl amino, diphenyl amino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; C₃-C₇-cycloalkyl amino, C₃-C₇-cycloalkyl amino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; di-C₃-C₇-cycloalkyl amino, di-C₃-C₇-cycloalkyl amino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; C₃-C₇-cycloalkoxy or C₃-C₇-cycloalkoxy substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; C₁-C₁₀-alkoxy, C₁-C₁₀-halogenalkoxy, C₁-C₅-alkyl amino, C₂-C₈-dialkyl amino as well as benzyloxy or phenoxy, whereby the benzyl and phenyl groups in turn may be substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano, formyl, acetyl, propionyl, carboxyl, C₁-C₅-alkoxycarbonyl, methylthio, ethylthio, or nitro; and R₃₇ is C₁-C₁₀-alkyl, C₁-C₁₀-halogenalkyl, C₁-C₁₀-cyanoalkyl, C₁-C₁₀-nitroalkyl, C₁-C₁₀-aminoalkyl, C₁-C₅-alkyl amino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-dialkyl amino-C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇-cycloalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₁₀-alkoxy-alkyl, C₄-C₁₀-alkenyloxy-alkyl, C₄-C₁₀-alkynyloxy-alkyl, C₂-C₁₀-alkylthio-alkyl, C₁-C₅-alkylsulfoxyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkylsulfonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-alkylideneamino-oxy-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkylcarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkoxycarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-amino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-dialkyl amino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkylcarbonylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-alkylcarbonyl-(C₁-C₅-alkyl)-aminoalkyl, C₃-C₆-trialkylsilyl-C₁-C₅-alkyl, phenyl-C₁-C₅-alkyl, heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, phenoxy-C₁-C₅-alkyl, heteroaryloxy-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-alkenyl, C₂-C₅-halogenalkenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, phenyl; or phenyl substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; or heteroaryl or heteroaryl amino; heteroaryl amino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; diheteroaryl amino, diheteroaryl amino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; phenyl amino, phenyl amino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; diphenyl amino, diphenyl amino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; C₃-C₇-cycloalkyl amino, C₃-C₇-cycloalkyl amino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; di-C₃-C₇-cycloalkyl amino, di-C₃-C₇-cycloalkyl amino substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen,

cyano or nitro; C₃-C₇-cycloalkoxy or C₃-C₇-cycloalkoxy substituted by C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-halogenalkyl, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenalkoxy, halogen, cyano or nitro; or C₁-C₁₀-alkyl-carbonyl; as well as salts and diastereoisomers of the compounds of formula I, with the proviso that R₁ and R₃ are not simultaneously methyl; and;

b) a herbicidally synergistic amount of at least one herbicide selected from the classes of phenoxy-phenoxypropionic acids, hydroxylamines, sulfonylureas, imidazolinones, pyrimidines, triazines, ureas, PPO, chloroacetanilides, phenoxyacetic acids, triazinones, dinitroanilines, azinones, carbamates, oxyacetamides, thiolcarbamates, azole-ureas, benzoic acids, anilides, nitriles, triones and sulfonamides, as well as from the herbicides amitrol, benfuresate, bentazone, cinmethylin, clomazone, chlopyralid, difenzoquat, dithiopyr, ethofumesate, flurochloridone, indanofane, isoxaben, oxaziclomefone, pyridate, pyridafol, quinchlorac, quinmerac, tridiphane and flamprop.

2. Composition according to claim 1, which contains, to antagonise the herbicide, an antidotally effective amount of a safener selected from cloquintocet, an alkali, alkaline earth, sulfonium or ammonium cation of cloquintocet, or cloquintocet-mexyl, mefenpyr, an alkali, alkaline earth, sulfonium or ammonium cation of mefenpyr or mefenpyr-diethyl.

3. Composition according to claim 1, which contains an additive comprising an oil of vegetable or animal origin, a mineral oil, the alkylesters thereof or mixtures of these oils and oil derivatives.

4. A method of selectively controlling weeds and grasses in crops of cultivated plants, which comprises treating said cultivated plants, the seeds or seedlings or the crop area thereof, with a composition according to claim 1.

5. A method of selectively controlling weeds and grasses in crops of cultivated plants, which comprises treating said cultivated plants, the seeds or seedlings or the crop area thereof, with a composition according to claim 2.

6. A method of selectively controlling weeds and grasses in crops of cultivated plants, which comprises treating said cultivated plants, the seeds or seedlings or the crop area thereof, with a composition according to claim 3.

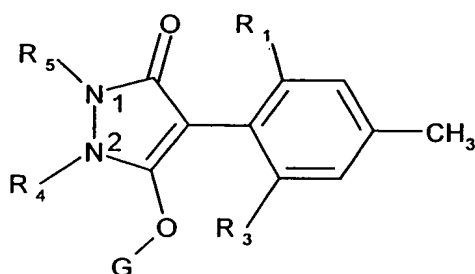
”

7.A method according to claim 4 wherein the cultivated plant is cereal or maize.

Abstract

A selective herbicidal composition for controlling grasses and weeds in crops of cultivated plants, comprising

a) a herbicidally effective amount of a compound of formula I



(I)

wherein the substituents are defined as given in claim 1;

b) a herbicidally synergistic amount of at least one herbicide selected from the classes of phenoxy-phenoxypropionic acids, hydroxylamines, sulfonylureas, imidazolinones, pyrimidines, triazines, ureas, PPO, chloroacetanilides, phenoxyacetic acids, triazinones, dinitroanilines, azinones, carbamates, oxyacetamides, thiolcarbamates, azole-ureas, benzoic acids, anilides, nitriles, triones and sulfonamides, as well as from the herbicides amitrol, benfuresate, bentazone, cinmethylin, clomazone, chlopyralid, difenzoquat, dithiopyr, ethofumesate, flurochloridone, indanofane, isoxaben, oxaziclomefone, pyridate, pyridafol, quinchlorac, quinmerac, tridiphane and flamprop; and optionally

c) to antagonise the herbicide, an antidotally effective amount of a safener selected from cloquintocet, an alkali, alkaline earth, sulfonium or ammonium cation of cloquintocet, or cloquintocet-mexyl, mefenpyr, an alkali, alkaline earth, sulfonium or ammonium cation of mefenpyr or mefenpyr-diethyl; and/or

d) an additive comprising an oil of vegetable or animal origin or the alkylated derivatives thereof, or a mineral oil or mixtures thereof.

